ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A:

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE



174. BAND HEFT 2 SEPTEMBER 1935

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Inhalt.

Bücherschau.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Peter A. Thiessen und *Jürgen v. Klenck* (mit Versuchen von *Hilde Gockowiack* und *Joachim Stauff*), Temperaturen und Wärmetönungen der genotypischen Umwandlung von Alkalisalzen langkettiger Fettsäuren. (Mit 14 Figuren im Text.) (Eingegangen am 24. 8. 35.)

M. Straumanis und *N. Brakšs*, Der Aufbau des Zink—Cadmium-Eutektikums. (Eingegangen am 10. 8. 35.)

K. Ablesowa und *S. Roginsky*, Über eine Promotorwirkung von Gasen auf die Hydrierungskatalysatoren. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 16. 8. 35.)

A. Sieverts und *G. Zapf*, Die Löslichkeit von Deuterium und von Wasserstoff in festem Palladium. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 27. 8. 35.)

E. Zintl und *K. Loosen*, Siliciumdisulfid, ein organischer Faserstoff mit Kettenmolekülen. (Mit 8 Figuren im Text.) (Eingegangen am 28. 8. 35.)

E. Zintl und *W. Haucke*, Zur Frage nach der Existenz der Orthosalpetersäure H_3NO_4. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 28. 8. 35.)

A. Sieverts und *H. Brüning*, Der elektrische Widerstand wasserstoffbeladener Tantaldrähte. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 21. 8. 35.)

O. Essin und *O. Matanzen*, Elektrodenpolarisation bei der Abscheidung aus den Lösungen der komplexen Cyanide. (Mit 8 Figuren im Text.) (Eingegangen am 28. 8. 35.)

Über die Lichtabsorption der Porphyrine. II[1]).

Von

A. Stern und Hans Wenderlein.

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 7. 35.)

Die Absorptionsspektra einiger Porphyrine wurden in Dioxan untersucht. Es wurde weiterhin der Einfluss einiger Substituenten auf die Lage der Bandenmaxima diskutiert, besonders der des isocyclischen Ringes. Als besonderer Fall von Isomerie wurden die Absorptionsspektra von einigen Porphyrinen und den entsprechenden Chlorinen gemessen. Die in letzteren, bereits aus chemischen Untersuchungen gefolgerte Veränderung im Porphingerüst wird auch auf Grund der Untersuchung der Absorptionsspektra gefordert. Es zeigte sich, dass die Körper, denen ein solches „Dihydroporphin" zugrunde liegt, weitgehend ähnliche Spektra im Sichtbaren aufweisen, z. B. Chlorine, Pyrophäophorbid *a* und Methylphäophorbid *a*. Mit der Diskussion verschiedenartiger Substitution im Dihydroporphin wurde begonnen. Ausserdem wurden noch vier wichtige Uroporphyrine verglichen, von denen drei sich als spektroskopisch identisch erwiesen (Uroporphyrin Petry und Pteria, sowie 1,3,5,7-Tetramethylporphin-2,4,6,8-tetrabernsteinsäure-oktamethylester), ferner wurde reinstes Hämin in Dioxan gemessen.

1. Einleitung.

In der Absicht, die Lichtabsorption einer grossen Anzahl von Porphyrinen und Pyrrolfarbstoffen zunächst in ein und demselben Lösungsmittel zu bestimmen, haben wir die Messungen weiterer verschiedener Porphyrine in Dioxan fortgesetzt. Dieselben wurden ebenfalls wieder mittels des Spektrophotometers von König und Martens ausgeführt. Über die Einzelheiten bei den Messungen verweisen wir auf die 1. Mitteilung[2]). Die untersuchten Präparate wurden ganz besonders durch oftmaliges Umkristallisieren gereinigt, so dass dieselben als reinste Präparate zu betrachten sind. Stets wurde die Reinheit durch vollständige Analyse kontrolliert und vor allem darauf geachtet, dass die Präparate vollkommen halogen- und aschefrei waren[3]). Die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes für die Lösungen der hier beschriebenen Porphyrine in Dioxan konnte gezeigt werden.

---

[1]) 1. Mitteilung: Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 337; weiterhin kurz als 1. Mitteilung bezeichnet. [2]) Siehe auch Dissertation: Wenderlein, H., Technische Hochschule. München 1935. [3]) Bezüglich der Reindarstellung siehe auch: Stern, A. und Klebs, G., Liebigs Ann. Chem. **505** (1933) 297.

2. Messergebnisse.

In der 1. Mitteilung wurde zunächst der Einfluss verschiedenartiger Substitution im „Porphin" auf die Lichtabsorption, hinsichtlich der Lage der Banden, als auch der molaren Extinktionskoeffizienten untersucht. Wir konnten dabei zeigen, dass der Einfluss verschiedener Gruppen auf die Lage der Maxima nur sehr gering ist, und dass die Lage derselben in Dioxan nur dann wesentlich verschoben wird, wenn ungesättigte Substituenten (z. B. Vinylgruppen wie im Protoporphyrin) vorhanden sind, ohne jedoch dabei den Typ der Absorptionskurve zu verändern (Ätiotyp). Einen besonderen Effekt übt eine Carbomethoxygruppe direkt an einen Pyrrolkern des Porphins gebunden aus, wobei nicht nur starke Rotverschiebung eintritt, sondern auch der ganze Typ des Absorptionsspektrums geändert wird (Rhodotyp).

In der Tabelle 1 sind nun die neuerdings gemessenen Porphyrine, die Lage der Bandenmaxima und deren molare Extinktionskoeffizienten, in der Tabelle 2 die Lage der Bandenminima und deren molare Extinktionskoeffizienten angegeben. Bezüglich der bei der Beschreibung der Konstitution der Porphyrine angewendeten Nomenklatur und Angabe der Stellung der Substituenten verweisen wir aus Gründen der Platzersparnis auf die Fig. 1 der 1. Mitteilung, S. 341).

Mesoporphyrin-IX-dimethylester (1, 3, 5, 8-tetramethyl-2, 4-diäthylporphin-6, 7-dipropionsäuremethylester) kann man einmal als hydriertes Protoporphyrin auffassen und demgemäss ist die Lage der Maxima der Absorptionskurve desselben gegenüber Protoporphyrindimethylester (Nr. 10 der Tabelle 2 der 1. Mitteilung) stark nach Blau verschoben, Bande I um 10 mμ, Bande II um 9 mμ, Bande III um 9 mμ und Bande IV um 7 mμ.

Andererseits kann man Mesoporphyrin-IX-dimethylester als Pyrroporphyrin-XV-monomethylester (Nr. 8, Tabelle 2, 1. Mitteilung) auffassen, in dem in die freie 6-Stellung eine Propionsäuremethylestergruppe eingeführt worden ist. Ein Vergleich der Absorptionskurven zeigt, dass die Einführung einer Propionsäuremethylestergruppe fast keinen Einfluss, sowohl auf die Lage der Banden, als auch auf die molaren Extinktionskoeffizienten der Bandenmaxima und -minima ausübt. Lediglich die Banden II und III sind hier um je 1 mμ nach Rot verschoben.

Es ist also auch hier wieder zu sehen, wie gering der Einfluss solcher Gruppen auf die Lichtabsorption ist, was weiterhin noch aus

Tabelle 1. Molare Extinktionskoeffizienten

Nr.[1]	Substanz	I Maximum		Ia Maximum		II Maximum		III Maximum		IV Maximum	
		λ in mμ	ε	λ in mμ	ε	λ in mμ	ε	λ in mμ	ε	λ in mμ	ε
14	Mesoporphyrin-IX-dimethylester	620	$0{\cdot}541 \cdot 10^4$	594	$0{\cdot}133 \cdot 10^4$	567	$0{\cdot}659 \cdot 10^4$	528	$0{\cdot}982 \cdot 10^4$	496	$1{\cdot}424 \cdot 10^4$
15	γ-Phylloporphyrin-monomethylester	627	$0{\cdot}153 \cdot 10^4$	—	—	573·5	$0{\cdot}607 \cdot 10^4$	533·5	$0{\cdot}506 \cdot 10^4$	502	$1{\cdot}598 \cdot 10^4$
16	Formylpyrroporphyrin-XV-monomethylester	635·5	$0{\cdot}186 \cdot 10^4$	—	—	576·5	$0{\cdot}950 \cdot 10^4$	552	$1{\cdot}674 \cdot 10^4$	511	$0{\cdot}982 \cdot 10^4$
17	Benzoylpyrroporphyrin-XV-monomethylester	627	$0{\cdot}155 \cdot 10^4$	—	—	571	$0{\cdot}825 \cdot 10^4$	541	$1{\cdot}389 \cdot 10^4$	504	$1{\cdot}148 \cdot 10^4$
18	2-Desäthyl-2-acetyl-rhodoporphyrin-XV-dimethylester	637	$0{\cdot}221 \cdot 10^4$	—	—	583	$1{\cdot}044 \cdot 10^5$	557·5	$1{\cdot}953 \cdot 10^4$	515	$0{\cdot}816 \cdot 10^4$
19	Uroporphyrin-oktamethylester (Pteria)	624	$0{\cdot}393 \cdot 10^4$	596	$0{\cdot}139 \cdot 10^4$	569	$0{\cdot}699 \cdot 10^4$	531	$0{\cdot}926 \cdot 10^4$	499	$1{\cdot}525 \cdot 10^4$
20	Uroporphyrin-oktamethylester (Petry)	624	$0{\cdot}412 \cdot 10^4$	596	$0{\cdot}137 \cdot 10^4$	569	$0{\cdot}711 \cdot 10^4$	532	$0{\cdot}957 \cdot 10^4$	499	$1{\cdot}567 \cdot 10^4$
21	Chloroporphyrin-e_4-dimethylester	631	$0{\cdot}089 \cdot 10^4$	—	—	579	$0{\cdot}609 \cdot 10^4$	545	$0{\cdot}731 \cdot 10^4$	508	$1{\cdot}276 \cdot 10^4$
22	Chloroporphyrin-e_6-trimethylester	629	$0{\cdot}170 \cdot 10^4$	—	—	576	$0{\cdot}673 \cdot 10^4$	543	$0{\cdot}809 \cdot 10^4$	506	$1{\cdot}263 \cdot 10^4$
23	Desoxyphylloerythrin-monomethylester	615	$0{\cdot}654 \cdot 10^4$	589	$0{\cdot}131 \cdot 10^4$	564	$0{\cdot}629 \cdot 10^4$	530	$0{\cdot}356 \cdot 10^4$	496	$1{\cdot}667 \cdot 10^4$
24	Phylloerythrin-monomethylester	634	$0{\cdot}230 \cdot 10^4$	—	—	581·5	$1{\cdot}051 \cdot 10^4$	557·5	$1{\cdot}594 \cdot 10^4$	517·5	$1{\cdot}051 \cdot 10^4$
25	Phäoporphyrin-a_5-monomethylester	634	$0{\cdot}188 \cdot 10^4$	—	—	583	$1{\cdot}261 \cdot 10^4$	562	$1{\cdot}606 \cdot 10^4$	521	$0{\cdot}939 \cdot 10^4$

Nr.[1]	Substanz	I Maximum		II Maximum		III Maximum		IV Maximum		V Maximum	
		λ in mμ	ε	λ in mμ	ε	λ in mμ	ε	λ in mμ	ε	λ in mμ	ε
26	Chlorin-e_4-dimethylester	662·5	$4{\cdot}941 \cdot 10^4$	607	$0{\cdot}502 \cdot 10^4$	555	$0{\cdot}217 \cdot 10^4$	530	$0{\cdot}522 \cdot 10^4$	502	$1{\cdot}324 \cdot 10^4$
27	Chlorin-c_6-trimethylester	664	$5{\cdot}325 \cdot 10^4$	610	$0{\cdot}409 \cdot 10^4$	559	$0{\cdot}200 \cdot 10^4$	529	$0{\cdot}521 \cdot 10^4$	500	$1{\cdot}320 \cdot 10^4$
28	Pyrophäophorbid-a-monomethylester	667·5	$5{\cdot}178 \cdot 10^4$	609	$0{\cdot}772 \cdot 10^4$	559	$0{\cdot}282 \cdot 10^4$	535·5	$0{\cdot}940 \cdot 10^4$	507	$1{\cdot}180 \cdot 10^4$
29	Methylphäophorbid a	666	$5{\cdot}276 \cdot 10^4$	610	$0{\cdot}777 \cdot 10^4$	560	$0{\cdot}284 \cdot 10^4$	535	$0{\cdot}927 \cdot 10^4$	506	$1{\cdot}104 \cdot 10^4$
30	Hämin	635·5	$0{\cdot}536 \cdot 10^4$	538·5	$0{\cdot}850 \cdot 10^4$	508	$0{\cdot}906 \cdot 10^4$				

[1]) Wir setzen hier die Numerierung der von uns untersuchten Körper fort. Beginn der Numerierung 1. Mitteilung, Tabelle 2, S. 345.

Tabelle 2. Molare Extinktionskoeffizienten und Lage der Minima einiger Porphyrine in Dioxan.

Nr.	Substanz	I Minimum		II Minimum		III Minimum		IV Minimum	
		λ in mμ	ε	λ in mμ	ε	λ in mμ	ε	λ in mμ	ε
14	Mesoporphyrin-IX-dimethylester	602	0·078 · 10^4	590	0·115 · 10^4	549	0·119 · 10^4	515·5	0·306 · 10^4
15	γ-Phylloporphyrin-monomethylester	611	0·051 · 10^4	554	0·110 · 10^4	523	0·290 · 10^4		
16	Formylpyrroporphyrin-XV-monomethylester	616	0·063 · 10^4	566·5	0·560 · 10^4	529	0·465 · 10^4		
17	Benzoylpyrroporphyrin-XV-monomethylester	608	0·065 · 10^4	559	0·396 · 10^4	522	0·439 · 10^4		
18	2-Desäthyl-2-acetyl-rhodoporphyrin(XV)-dimethylester	619	0·081 · 10^4	573	0·863 · 10^4	531	0·397 · 10^4		
19	Uroporphyrin-oktamethylester (Pteria)	605	0·074 · 10^4	593	0·128 · 10^4	551	0·141 · 10^4	518	0·334 · 10^4
20	Uroporphyrin-oktamethylester (Petry)	606	0·070 · 10^4	593·5	0·130 · 10^4	551	0·154 · 10^4	519	0·353 · 10^4
21	Chloroporphyrin-e_4-dimethylester	619	0·065 · 10^4	569	0·325 · 10^4	529	0·375 · 10^4		
22	Chloroporphyrin-e_6-trimethylester	614	0·088 · 10^4	561	0·361 · 10^4	527	0·430 · 10^4		
23	Desoxyphylloerythrin-monomethylester	598	0·080 · 10^4	586	0·124 · 10^4	546	0·110 · 10^4	519	0·237 · 10^4
24	Phylloerythrin-monomethylester	617	0·059 · 10^4	569·5	0·553 · 10^4	537	0·455 · 10^4		
25	Phäoporphyrin-a_5-monomethylester	619·5	0·087 · 10^4	571·5	0·928 · 10^4	541	0·516 · 10^4		
26	Chlorin-e_4-dimethylester	626	0·319 · 10^4	582	0·127 · 10^4	548	0·204 · 10^4	520	0·372 · 10^4
27	Chlorin-e_6-trimethylester	625	0·334 · 10^4	581	0·120 · 10^4	548	0·165 · 10^4	519	0·327 · 10^4
28	Pyrophäophorbid-*a*-monomethylester	629	0·390 · 10^4	581	0·164 · 10^4	551	0·252 · 10^4	523·5	0·430 · 10^4
29	Methylphäophorbid-*a*	634	0·398 · 10^4	581	0·162 · 10^4	551	0·237 · 10^4	521	0·416 · 10^4
30	Hämin	606	0·309 · 10^4	524	0·826 · 10^4				

der Gegenüberstellung der Absorptionskurve des Mesoporphyrin-IX-dimethylesters mit der des Ätioporphyrins hervorgeht, wobei nur eine Verschiebung für jede Bande um 1 mμ festzustellen ist[1]). Grössere Abweichungen zeigen sich, wie zu erwarten, nur in den molaren Extinktionskoeffizienten.

Besonders interessant ist die Substitution an der γ-Methinbrücke des Porphins bei sonst gleichbleibender Substitution.

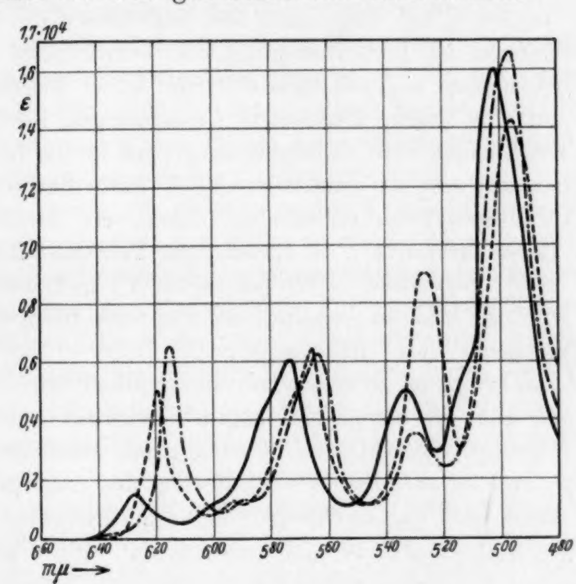


Fig. 1.

- - - - Pyrroporphyrin-XV-monomethylester
——— γ-Phylloporphyrin-monomethylester
-·-·- Desoxyphylloerythrin-monomethylester
} in Dioxan.

γ-Phylloporphyrin-monomethylester (γ-Methyl-1, 3, 5, 8-tetramethyl-2, 4-diäthylporphin-7-propionsäuremethylester) besitzt die gleiche Konstitution wie Pyrroporphyrin-XV-monomethylester, in dem nur das Wasserstoffatom an der γ-Methinbrücke durch eine Methylgruppe ersetzt ist. Während, wie am Beispiel des Ätioporphyrins und Oktaäthylporphins gezeigt wurde[2]), eine derartige Sub-

[1]) Siehe auch: Conant, J. B. und Camerling, S. E., J. Amer. chem. Soc. 53 (1931) 3522. Ähnliche Verhältnisse zeigen sich auch bei den Fluorescenzspektra über die wir demnächst mit H. Molvig berichten. [2]) 1. Mitteilung (S. 342); siehe auch Tabelle 2 Nr. 1 und 3 der 1. Mitteilung.

stitution in den Stellungen 1 bis 8 des Porphins keinerlei Einfluss auf die Lage der Absorptionsmaxima und -minima ausübt, ist hier ein bedeutender Einfluss zu bemerken (Fig. 1).

Der Typ der Absorptionskurve des γ-Phylloporphyrin-monomethylesters weicht sowohl vom „Ätiotyp", als auch vom „Rhodotyp" ab[1]). Bande IV ist am höchsten, dann folgen Bande II, Bande III und I hinsichtlich der Höhe derselben. Die Lage der Bandenmaxima ist durchweg um 7 mμ nach Rot verschoben.

Die Messungen der Lichtabsorption von Porphyrinen mit noch anderen Substituenten am γ-Kohlenstoffatom ist in Arbeit, so dass erst später auf eine nähere Diskussion[2]) eingegangen werden kann.

Durch Einführung einer Carbomethoxgruppe in die freie 6-Stellung des Pyrroporphyrin-XV-monomethylesters kann man sich Rhodoporphyrin-XV-dimethylester entstanden denken, und damit wird die Absorption stark verändert[3]), es findet eine beträchtliche Rotverschiebung statt gegenüber Pyrroporphyrin-XV-monomethylester. Ausserdem wird das Bild der Absorptionskurve vollständig verändert; es entsteht ein neuer Typ, „Rhodotyp".

Es war von Interesse, zu zeigen, ob durch Substitution der freien 6-Stellung des Pyrroporphyrin-XV-monomethylesters mit anderen, eine Carbonylgruppe enthaltenden Substituenten, ebenfalls „Rhodotyp" auftritt, eine so auffallende Veränderung des Absorptionsspektrums also durch eine Carbonylgruppe hervorgerufen wird.

Formylpyrroporphyrin-XV-monomethylester (1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-diäthyl-6-formylporphin-7-propionsäuremethylester) stellt einen Pyrroporphyrinmonomethylester dar, der an Stelle der freien Methingruppe in 6-Stellung eine Formylgruppe trägt. Durch diese Formylgruppe wird nun ebenfalls wieder gegenüber Pyrroporphyrin-XV-monomethylester ein „Rhodotyp" erzeugt. Die Lage der Bandenmaxima ist hier noch mehr gegenüber Pyrroporphyrin-XV-monomethylester nach Rot verschoben, wie dies bei Rhodoporphyrin-XV-dimethylester, also durch Einführung einer Carbomethoxygruppe, der Fall ist, und zwar Bande I um 15·5 mμ, Bande II um 10·5 mμ, Bande III um sogar 25 mμ und Bande IV um 15 mμ. Dabei ist

---

[1]) 1. Mitteilung (S. 348). [2]) Es sei an dieser Stelle bemerkt, dass wir erst, wenn die Lichtabsorption einer noch grösseren Anzahl von Porphyrinen, vor allem auch im Ultraviolett gemessen ist, in einer gesonderten Arbeit auf die Gesetzmässigkeiten hinsichtlich der Höhe der Banden und der Frequenzabstände näher eingehen. [3]) 1. Mitteilung (S. 343).

Bande III wieder am höchsten, Bande IV jedoch nur wenig höher als Bande II.

Durch Einführung einer Benzoylgruppe in die freie 6-Stellung des Pyrroporphyrin-XV-monomethylesters entsteht Benzoylpyrroporphyrin-XV-monomethylester (1, 3, 5, 8-Tetramethyl-2, 4-diäthyl-6-benzoylporphin-7-propionsäuremethylester). Die Absorption dieses Porphins ist ebenfalls wieder stark nach Rot verschoben, verursacht durch die Carbonylgruppe des Benzoylrestes, wenn auch zu bemerken ist, dass hier die Rotverschiebung gegenüber Pyrroporphyrin-XV-monomethylester nicht mehr so gross ist, wie die, hervorgerufen durch die Formylgruppe. Bande I ist um 7 mμ, Bande II um 5 mμ, Bande III um 10 mμ und Bande IV um 8 mμ verschoben. Die Absorptionskurve weist ausgesprochenen „Rhodotyp" auf.

Weiter wurde die Absorption des 2-Desäthyl-2-acetyl-rhodoporphyrindimethylesters (1, 3, 5, 8-Tetramethyl-4-äthyl-2-acetylporphin-6-carbonsäuremethylester-7-propionsäuremethylester) gemessen. Dieses Porphyrin kann man einerseits als Pyrroporphyrin-XV-monomethylester auffassen, der in der freien 6-Stellung einen Carbomethoxyrest trägt und dessen Äthylgruppe in 2-Stellung durch eine Acetylgruppe ersetzt ist. Es sind also formal zwei Carbonylgruppen enthaltende Substituenten in den Pyrroporphyrin-XV-monomethylester eingefügt worden.

Ein Vergleich der Absorptionskurve des 2-Desäthyl-2-acetyl-rhodoporphyrin-XV-dimethylesters mit der des Pyrroporphyrin-XV-monomethylesters zeigt eine noch bedeutend grössere Rotverschiebung der Absorptionsmaxima und -minima, als dies durch einen, eine Carbonylgruppe enthaltenden Substituenten, der Fall ist. So ist die Bande I um 17 mμ, Bande II um 17 mμ, Bande III um 30 mμ und Bande IV um 19 mμ gegenüber der entsprechenden des Pyrroporphyrin-XV-monomethylesters verschoben. Die Absorptionskurve zeigt „Rhodotyp" mit der Abweichung, dass Bande IV bedeutend niederer ist, als Bande II, jedoch ist Bande III wieder am höchsten.

Andererseits ist 2-Desäthyl-2-acetyl-rhodoporphyrin-XV-dimethylester als Rhodoporphyrin-XV-dimethylester aufzufassen, dessen Äthylgruppe in 2-Stellung durch eine Acetylgruppe ersetzt ist. Gegenüber Rhodoporphyrin-XV-dimethylester ist, in Übereinstimmung mit der bisher gemachten Erfahrung, die Lage der Absorptionsmaxima ebenfalls nach Rot verschoben, und zwar Bande I um 5 mμ, Bande II um 10 mμ, Bande III um 12·5 mμ und Bande IV um 9 mμ.

Durch Einführung einer Carbonylgruppe in β-Stellung des Porphins wird also der normale Typ der Absorptionskurve geändert und es tritt ausserdem eine sehr starke Rotverschiebung ein, die grösser ist als die, hervorgerufen durch andere ungesättigte Gruppen, z. B. Vinylgruppen[1]). Dabei ist die Bande III der Absorptionskurven der

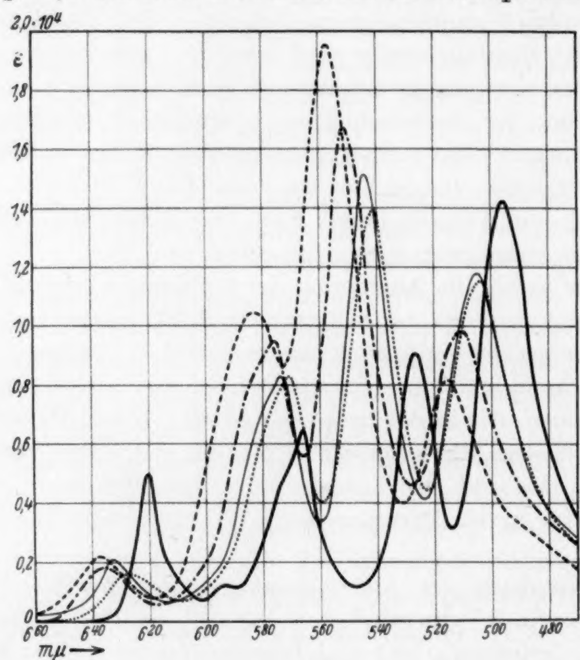
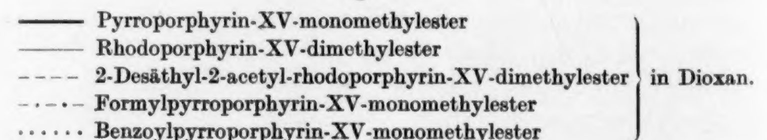


Fig. 2.



—— Pyrroporphyrin-XV-monomethylester
—— Rhodoporphyrin-XV-dimethylester
- - - - 2-Desäthyl-2-acetyl-rhodoporphyrin-XV-dimethylester
-·-·- Formylpyrroporphyrin-XV-monomethylester
······ Benzoylpyrroporphyrin-XV-monomethylester
} in Dioxan.

betreffenden Porphyrine besonders zu beachten. Sie fällt ja im „Rhodotyp" gegenüber dem normalen „Ätiotyp" besonders heraus, und zwar nimmt die Rotverschiebung der Lage des Maximums und die Grösse des molaren Extinktionskoeffizienten desselben, ausgehend

[1]) Die Messung des Absorptionsspektrums eines Porphins, das an der γ-Methinbrücke eine Carbomethoxygruppe besitzt, die Rhodoporphyrin-γ-carbonsäure ist in Arbeit. Ebenso Chloroporphyrin-e_5-dimethylester, der an der γ-Methinbrücke eine Formylgruppe trägt.

vom Pyrroporphyrin-XV-monomethylester, von Benzoylgruppe ($\lambda = 541\ m\mu$, $\varepsilon = 1{\cdot}389 \cdot 10^4$) über die Carbomethoxygruppe ($\lambda = 545\ m\mu$, $\varepsilon = 1{\cdot}520 \cdot 10^4$) zur Formylgruppe ($\lambda = 552\ m\mu$, $\varepsilon = 1{\cdot}674 \cdot 10^4$) zu (siehe Fig. 2).

Von besonderem Interesse sind nun solche Porphyrine, die einen isocyclischen Ring zwischen der 6-Stellung und dem Kohlenstoffatom der γ-Methinbrücke tragen, da ein isocyclischer Ring auch im Chlorophyll *a* und Chlorophyll *b* und dessen Derivate von H. Fischer[1]) nachgewiesen worden ist. Diese Körper besitzen an sich noch Porphyrinstruktur, γ-Kohlenstoffatom und 6-Stellung sind jedoch mit einem Äthanrest, also durch zwei Methylengruppen verbunden, deren Wasserstoffatome wiederum verschiedenartig substituiert sein können (Fig. 3).

Fig. 3.

Um den Einfluss des isocyclischen Ringes auf die Lichtabsorption zu studieren, wurde zunächst der Desoxyphylloerythrin-monomethylester (1, 3, 5, 8-Tetramethyl-2, 4-diäthylporphin-6-γ-äthan-7-propionsäuremethylester) untersucht, ein Porphin, das genau die gleiche Konstitution besitzt, wie Pyrroporphyrin-XV-monomethylester, nur zwischen 6-Stellung und γ-Methinbrücke eine Äthangruppe trägt. An Kohlenstoff 9 und 10 (Fig. 3) des isocyclischen Ringes befinden sich demnach je zwei Wasserstoffatome. Dieses Porphin wurde von H. Fischer und J. Riedmair[2]) synthetisiert und in seiner Konstitution vollständig aufgeklärt.

Vergleicht man die Absorptionskurve des Desoxyphylloerythrin-monomethylesters mit der des Pyrroporphyrin-XV-monomethylesters, so zeigt sich, dass beide noch vier Banden besitzen und die kleine Bande Ia. Bezüglich der Höhe der Banden tritt eine Änderung gegenüber dem normalen „Ätiotyp" des Pyrroporphyrin-XV-monomethylesters ein, dergestalt, dass Bande IV zwar noch die höchste ist, Banden II und besonders III niederer sind, als Bande I und Bande IV (Fig. 1). Ausserdem ist Bande I um 5 $m\mu$ nach Blau, Bande II um 2 $m\mu$ und Bande III um 3 $m\mu$ nach Rot verschoben, während Bande IV

[1]) Fischer, H., Hendschel, A. und Nüssler, L., Liebigs Ann. Chem. **506** (1933) 83. Fischer, H. und Moldenhauer, O. und Süss, O., Liebigs Ann. Chem. **485** (1931) 8. [2]) Fischer, H. und Riedmair, J., Liebigs Ann. Chem. **490** (1931) 91.

sowohl als auch Bande Ia an gleicher Stelle sich befinden. Eine bedeutende Änderung des molaren Extinktionskoeffizienten findet sich nur beim Bandenmaximum der Bande III (von $\varepsilon = 0{\cdot}897 \cdot 10^4$ beim Pyrroporphyrin-XV-monomethylester zu $\varepsilon = 0{\cdot}356 \cdot 10^4$ bei Desoxyphylloerythrin-monomethylester).

Es zeigt sich also, dass der Einfluss eines solchen eingebauten isocyclischen Ringes, der sonst weiter keine Substituenten trägt, auf die Lichtabsorption bei sonst gleichartiger Substitution im Porphin relativ klein ist.

Verglichen mit γ-Phylloporphyrin-monomethylester, der an der γ-Methinbrücke, wie bereits erläutert, ja eine Methylgruppe besitzt, zeigt sich, dass Bande I um 12 mμ, Bande II um 10 mμ, Bande III um 3·5 mμ und Bande IV um 5 mμ nach Blau verschoben ist. Grössere Unterschiede der molaren Extinktionskoeffizienten zeigen sich nur im Bandenmaximum der Banden I und III.

Aus diesem Vergleich ist weiter zu sehen, dass der Einfluss auf die Absorption durch Einführung einer Methylgruppe an das γ-Kohlenstoffatom des Pyrroporphyrin-XV-monomethylesters grösser ist als der, durch Einführung des isocyclischen Ringes hervorgerufene.

Phylloerythrin-monomethylester (1, 3, 5, 8-Tetramethyl-2, 4-diäthylporphin-6-γ-äthanon(9)-7-propionsäuremethylester) ist genau so gebaut wie Desoxyphylloerythrin-monomethylester, nur befindet sich am Kohlenstoff 9 ein Sauerstoffatom, also an Stelle 9 eine Carbonylgruppe. Es ist daher Phylloerythrin-monomethylester als ein Pyrroporphyrin-XV-monomethylester aufzufassen, der zwischen 6-Stellung und γ-Methinbrücke einen isocyclischen Ring, und zwar einen Äthanonrest besitzt. Wir haben demnach wieder eine Carbonyl enthaltende Gruppe, aber noch mit Ringbildung am γ-Kohlenstoffatom.

Durch die Synthese von H. Fischer und J. Riedmair[1]) wurde die Konstitution und Lage des isocyclischen Ringes auch hier vollständig aufgeklärt.

Die Absorptionskurve des Phylloerythrin-monomethylesters besitzt wieder entsprechend des allgemein beobachteten Einflusses einer Carbonylgruppe sehr ausgeprägten „Rhodotyp", wobei jedoch zu bemerken ist, dass Bande IV nicht höher ist als Bande II, sondern beide Bandenmaxima die gleichen molaren Extinktionskoeffizienten haben. Die Absorptionsmaxima sind stark nach Rot gegenüber Pyrroporphyrin-XV-monomethylester verschoben, Bande I um 14 mμ,

[1]) Fischer, H. und Riedmair, J., Liebigs Ann. Chem. **497** (1932) 181.

Bande II um 15·5 mμ, Bande III um 30·5 mμ und Bande IV um 21·5 mμ.

Während wie gezeigt, der normale isocyclische Ring ohne jede Substitution nur einen kleinen Einfluss auf das Absorptionsspektrum ausübt, wird durch Einfügung einer Carbonylgruppe in denselben wiederum eine bedeutende Veränderung hervorgerufen, die auch hier als durch die Carbonylgruppe verursacht betrachtet werden kann.

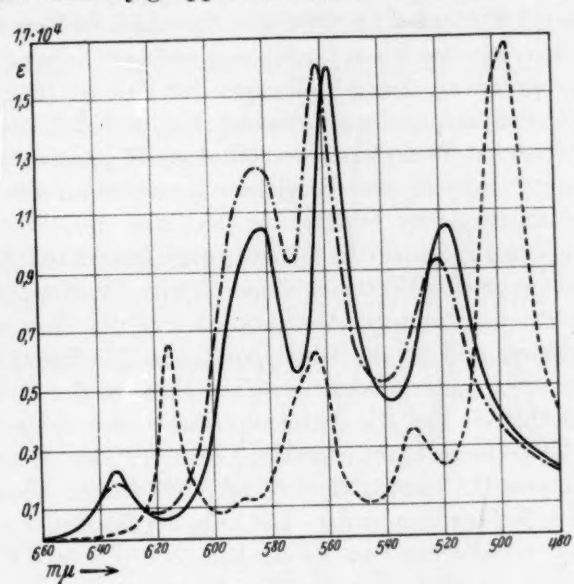


Fig. 4.

- - - - Desoxyphylloerythrin-monomethylester
——— Phylloerythrin-monomethylester
- . - . - Phäoporphyrin-a_5-dimethylester
} in Dioxan.

Phäoporphyrin-a_5-dimethylester (1, 3, 5, 8-Tetramethyl-2, 4-diäthylporphin-6-γ-äthanon(9)-10-carbonsäuremethylester-7-propionsäuremethylester) ist ein Porphin, das wie Phylloerythrin-monomethylester gebaut ist, bei dem am Kohlenstoff 10 des isocyclischen Ringes ein Wasserstoffatom durch eine Carbomethoxygruppe ersetzt ist. Es befinden sich also im isocyclischen Ring zwei Carbonylgruppen.

Die Absorptionskurve dieses Porphins besitzt ebenfalls einen „Rhodotyp", Bande III ist wiederum am höchsten, jedoch ist Bande II bedeutend höher als Bande IV, worin sich wahrscheinlich die Anwesenheit der Carbomethoxygruppe in 10 ausdrückt.

Betrachtet man die Absorptionskurve mit der des Phylloerythrin-monomethylesters, so zeigt sich, dass eine Rotverschiebung der Bande II um 1·5 mμ, der Bande III um 4·5 mμ und der Bande IV um 2·5 mμ besteht und eine Erhöhung der molaren Extinktionskoeffizienten der Bandenmaxima der Banden II und III eingetreten ist, während Bande IV absinkt.

Durch Einführung einer Carbomethoxygruppe in den isocyclischen Ring am Kohlenstoff 10 wird also eine ähnliche Rotverschiebung hervorgerufen, wie dies durch Einführung anderer Carbonyl enthaltenden Substituenten an den β-Stellungen der Fall ist (Fig. 4).

Chloroporphyrin-e_4-dimethylester(γ-Methyl-1, 3, 5, 8-tetramethyl-2, 4-diäthylporphin-6-carbonsäuremethylester-7-propionsäuremethylester) ist ein Porphyrin, das die gleiche Konstitution wie Rhodoporphyrin-XV-dimethylester besitzt, bei dem nur das Wasserstoff am γ-Methinkohlenstoff durch eine Methylgruppe ersetzt ist. Mit anderen Worten stellt es einen γ-Methyl-rhodoporphyrin-XV-dimethylester dar.

Vergleicht man nun die Absorptionskurve des Chloroporphyrin-e_4-dimethylesters mit der des Rhodoporphyrin-XV-dimethylesters, so findet man einen ganz bemerkenswerten Einfluss der Methylgruppe an der γ-Methinbrücke. Die Absorptionskurve des Chloroporphyrin-e_4-dimethylesters besitzt ganz normalen „Ätiotyp", der „Rhodotyp" des Rhodoporphyrin-XV-dimethylesters ist vollkommen verschwunden. Bande I ist jedoch extrem nieder. Die Lage der Bandenmaxima selbst ist nicht sehr verschieden von der des Rhodoporphyrin-XV-dimethylesters. Bande I ist um 1 mμ nach Blau, Bande II um 6 mμ und Bande IV um 2 mμ nach Rot verschoben, während das Maximum der Bande III bemerkenswerterweise an der gleichen Stelle sich befindet (Fig. 5).

Während also die Einführung einer Methylgruppe an das Kohlenstoffatom der γ-Methinbrücke des Pyrroporphyrin-XV-monomethylesters (wobei γ-Phyllopophyrin-XV-monomethlyester entsteht) eine beachtliche Rotverschiebung (um durchweg etwa 7 mμ) der vier Bandenmaxima des Absorptionsspektrums bewirkt, ist hier bei der Einführung einer Methylgruppe an die γ-Methinbrücke eine geringere und veränderte Verschiebung der Bandenmaxima festzustellen.

Betrachtet man Chloroporphyrin-e_4-dimethylester als einen γ-Phylloporphyrin-XV-monomethylester in den in 6-Stellung eine Carbomethoxygruppe eingeführt wurde, so zeigt der Vergleich der Absorptionskurven der beiden Porphyrine, dass dadurch zwar eine starke Rotverschiebung der Bandenmaxima eintritt, Bande I um

4 mμ, Bande II um 5·5 mμ, Bande III um 11·5 mμ und Bande IV um 6 mμ, der Typ des Spektrums, also die Reihenfolge der Höhe der Banden, sich jedoch nicht ändert. In diesem Punkte unterscheidet sich hier die Wirkung der Einführung einer Carbomethoxygruppe auf die Absorption grundsätzlich von der, bei der Einführung einer Carbonyl enthaltenden Gruppe in Porphinen, die an der γ-Methinbrücke unsubstituiert sind und bei denen ja dabei, ausser beträchtlicher Rotverschiebung, noch „Rhodotyp“ hervorgerufen wird.

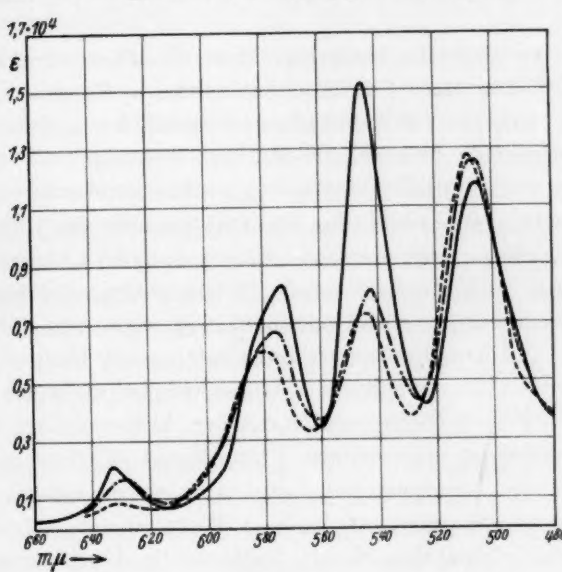


Fig. 5.

——— Rhodoporphyrin-XV-dimethylester
– – – – Chloroporphyrin-e_4-dimethylester
– · – · – Chloroporphyrin-e_6-trimethylester
} in Dioxan.

Das gleiche ist der Fall, wenn man in den Rhodoporphyrin-XV-dimethylester formal den Wasserstoff der γ-Methinbrücke durch eine Essigsäuremethylestergruppe ersetzt. Man kommt auf diese Weise zu Chloroporphyrin-e_6-trimethylester(γ-Essigsäuremethylester-1, 3, 5, 8-tetramethyl-2, 4-diäthylporphin-6-carbonsäuremethylester-7-propionsäuremethylester).

Die Absorptionskurve des Chloroporphyrin-e_6-trimethylesters unterscheidet sich nun ebenfalls wesentlich von der des Rhodoporphyrin-XV-dimethylesters dadurch, dass sie keinen „Rhodotyp“ be-

sitzt, sondern „Ätiotyp“, bei dem die Bande I sehr nieder ist. Die Lage der Bandenmaxima wird in ähnlicher Weise verschoben, wie bei Rhodoporphyrin-XV-dimethylester und Chloroporphyrin-e_4-dimethylester und zwar Bande I um 3 mμ nach Blau, Bande II um 3 mμ nach Rot, Bande III um 2 mμ nach Blau, während Bande IV sich an gleicher Stelle befindet (Fig. 5).

Der Einfluss der Einführung einer Essigsäuremethylestergruppe an der γ-Methinbrücke auf die Lage der Absorptionsmaxima ist ebenfalls gering.

Es ist nochmals zu bemerken, dass die allgemeine Regel, dass durch Einführung einer Carbonyl enthaltenden Gruppe ins Porphin „Rhodotyp“ erzeugt wird, durchbrochen wird, wenn Substitution an der γ-Methinbrücke besteht, die Rotverschiebung bleibt jedoch bestehen. Wir werden diese Erscheinung noch des näheren untersuchen.

Vergleicht man endlich die Absorptionskurve des Chloroporphyrin-e_4-dimethylester mit der des Chloroporphyrin-e_5-trimethylesters, so sieht man, dass der Einfluss der Verlängerung der Kette am γ-Kohlenstoffatom durch eine Carbomethoxygruppe, von der γ-Methylgruppe im Chloroporphyrin-e_4-dimethylester zur γ-Essigsäuremethylestergruppe im Chloroporphyrin-e_6-trimethylester nicht sehr gross ist. Es findet durchweg Blauverschiebung der Absorptionsmaxima statt und eine Erhöhung der molaren Extinktionskoeffizienten.

Die bis jetzt untersuchten Porphyrine waren solche, denen ein normales Porphyringerüst, wie in der 1. Mitteilung, S. 341, angegeben, zugrunde liegt, das also durch fortlaufende konjugierte Doppelbindungen im Ringsystem ausgezeichnet ist. Selbst wenn ein isocyclischer Ring sich zwischen 6-Stellung und γ-Methinbrücke befindet, ändert sich nichts an der Konjugation der Doppelbindungen, wie aus der Fig. 3 zu ersehen ist.

Diese Porphyrine besitzen nun alle im Sichtbaren ein vierbandiges Spektrum. Ein Teil von ihnen besitzt noch eine kleine Bande, die wir als Bande Ia bezeichnen[1]). Wie weiter aus der 1. Mitteilung und

[1]) Es sei an dieser Stelle allgemein bemerkt, dass die in Arbeiten von H. Fischer und seinen Schülern angegebenen visuell bestimmten Banden der Porphyrine, sowohl hinsichtlich der Lage der Maxima, als auch der Anzahl im Sichtbaren, nicht immer mit denen der hier quantitativ beschriebenen Absorptionsspektra übereinstimmen. Die Verschiedenheit der Lage der Bandenmaxima ist in der Hauptsache auf den Einfluss der verschiedenartigen Lösungsmittel zurückzuführen. Die Änderung der Anzahl der Banden bzw. das Vorhandensein von Vorschatten

dieser Arbeit hervorgeht, ändert verschiedenartige Substitution in diesem Porphingerüst nichts am Gesamtbild der Absorptionskurven im Sichtbaren. Es werden lediglich die Lagen der Bandenmaxima und Minima nach allgemeinen Regeln verschoben und die Höhe der molaren Extinktionskoeffizienten, also der Typ des Spektrums, verändert. Eine Änderung des Gesamtbildes der Absorptionskurven tritt auch dann nicht ein, wenn die γ-Methinbrücke durch Substitution belastet ist, oder sich ein isocyclischer Ring zwischen γ-Methinbrücke und 6-Stellung befindet[1]).

Es gibt nun eine Reihe von Porphyrinen, die ein ganz verändertes Absorptionsspektrum besitzen. Dieses zeigt im Sichtbaren sechs Banden, von denen diejenigen im Rot und Violett sich durch ganz besonders hohe molare Extinktionskoeffizienten auszeichnen. Die mittleren Banden sind nieder und ziemlich breit.

Ein Teil dieser Porphyrine hat ein derartig verändertes Absorptionsspektrum und ist isomer mit normalen Porphyrinen, die ein vierbandiges Spektrum aufweisen. Da aber, wie gezeigt, selbst weitgehend veränderte Substitution den normalen vierbandigen Absorptionstyp nicht zu verändern vermag, so muss eine grundlegende Änderung im Porphingerüst stattgefunden haben.

Eine Änderung im Porphyringerüst wurde von H. FISCHER schon des öfteren diskutiert und neuerdings von H. FISCHER und H. MEDICK[2]) durch den Nachweis einer Vinylgruppe in 2-Stellung dieser Porphine mittels Diazoessigesterreaktion festgestellt. Denn, da die Chlorine und Porphyrine isomer sind, so müssen die zwei Wasserstoffatome der Äthylgruppe in 2-Stellung der normalen Porphine bei den Chlorinen in den Porphinkern gewandert sein, unter Bildung eines Dihydroporphins, wobei verschiedene Möglichkeiten der Stellung der Wasserstoffatome gegeben sind.

---

und Nebenbanden beruht bei solchen visuellen Messungen, wie F. WEIGERT (Ber. dtsch. chem. Ges. **49** (1916) 1499) zeigte, auf der Möglichkeit der Existenz scheinbarer Banden, sogenannter „Kontrast- und physiologische Banden", die durch das Empfindlichkeitsspektrum gegeben sind. Der qualitative visuelle Vergleich der verschiedenen Spektra z. B. zum Zwecke der Feststellung der Identität wird durch diese Erscheinungen natürlich in keiner Weise beeinträchtigt, da derselbe ja stets unter gleichen Bedingungen erfolgt.

[1]) Eine weitere Anzahl von Porphyrinen mit verschiedener Substitution an der γ-Methinbrücke und 6-Stellung wird zur Zeit untersucht. [2]) FISCHER, H. und MEDICK, H., Liebigs Ann. Chem. **517** (1935) 245.

Durch den Nachweis asymmetrischer Kohlenstoffatome im Chlorophyll bzw. in den Chlorinen von H. FISCHER und A. STERN[1]) wurden die von H. FISCHER und H. MEDICK diskutierten Möglichkeiten widerlegt. Die Wanderung der Wasserstoffatome muss so erfolgen, dass an einem der vier Pyrrolkerne im Porphin asymmetrische Kohlenstoffatome entstehen.

Die Veränderung im Spektrum ist also ohne weiteres zu verstehen, da demnach diesen Porphyrinen ein „Dihydroporphin"-Gerüst (Fig. 6) zugrunde liegt, wobei die in Fig. 6 gezeigte Anordnung zunächst am wahrscheinlichsten ist[1]).

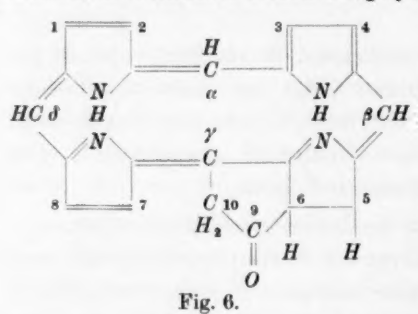


Fig. 6.

Es ist nun weiter von Interesse zu sehen, wie gross der Einfluss verschiedenartigster Substitution in einem solchen Dihydroporphin auf die Lichtabsorption ist und ob ähnliche Erscheinungen auftreten, wie die, bei der Betrachtung der verschiedenen Substitutionen im normalen Porphin.

Chlorin-e_4-dimethylester hat die gleiche Bruttoformel und ist analog gebaut wie Chloroporphyrin-e_4-dimethylester, nur dass bei ersterem zwei Wasserstoffe der Äthylgruppe der 2-Stellung des Chloroporphyrin-e_4-dimethylesters in den Porphinkern gewandert sind unter Bildung eines Dihydroporphins und der Vinylgruppe in 2-Stellung. Dem Chlorin-e_4-dimethylester liegt also ein Dihydroporphin zugrunde.

Beide Körper sind isomer. Wir haben hier also einen anderen Fall von Isomerie in der Porphinreihe, der durch den Übergang des Porphins in ein Dihydroporphin verursacht ist. Wie wir in der 1. Mitteilung näher gezeigt haben, haben die Porphyrine, deren Isomerie durch die verschiedene Stellung der gleichen Gruppen im sonst gleichbleibenden Porphin hervorgerufen ist, die gleiche Lage der Absorptionsmaxima. Unterschiede treten nur in den molaren Extinktionskoeffizienten auf, wodurch eine Unterscheidung in verschiedenen Fällen möglich ist.

---

[1]) FISCHER, H. und STERN, A., Liebigs Ann. Chem. **519** (1935) 61. Zu einem ähnlichen Ergebnis kamen CONANT, J. B. und CAMERLING, S. E., J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 3522. Siehe auch FISCHER u. STERN, Liebigs Ann. Chem. im Druck.

Hier tritt nun eine vollkommene Änderung der Absorptionskurve ein. Betrachtet man die Absorptionskurve von Chloroporphyrin-e_4-dimethylester und die des Chlorin-e_4-dimethylesters miteinander (Fig. 7), so sieht man noch eine gewisse Ähnlichkeit der Absorptionskurve des Porphins mit der des Chlorins, jedoch ist ein Teil der Maxima des letzteren nach Rot, ein anderer zum Teil nach Blau verschoben. Die rote Bande I ist extrem hoch.

Bei den bis jetzt gemessenen Porphyrinen, denen ein Dihydroporphin zugrunde liegt, befindet sich im Violett (etwa 406 bis 410 mμ) noch eine ganz ausserordentliche hohe Bande. Diese ist in der Tabelle der molaren Extinktionskoeffizienten nicht angegeben, da sie mit dem König-Martensschen Spektrophotometer nicht mehr ausgemessen werden konnte. Die Ausmessung derselben in Verbindung mit der Ultraviolettabsorption ist in Arbeit.

Die gleichen Verhältnisse finden sich beim Chlorin-e_6-trimethylester. Dieser hat wieder die gleiche Bruttoformel wie der Chloroporphyrin-e_6-trimethylester und ist mit diesem isomer. Er ist ausserdem dem Chlorin-e_4-dimethylester gleich gebaut, nur dass an Stelle einer Methylgruppe am Kohlenstoff der γ-Methinbrücke, hier ein Essigsäuremethylesterrest sitzt. Vergleicht man die Absorptionskurve des Chlorin-e_6-trimethylesters mit der des Chlorin-e_4-dimethylesters, so zeigt sich weitgehende Ähnlichkeit, sowohl hinsichtlich der Lage, als auch der molaren Extinktionskoeffizienten der Absorptionsmaxima und -minima (Fig. 8).

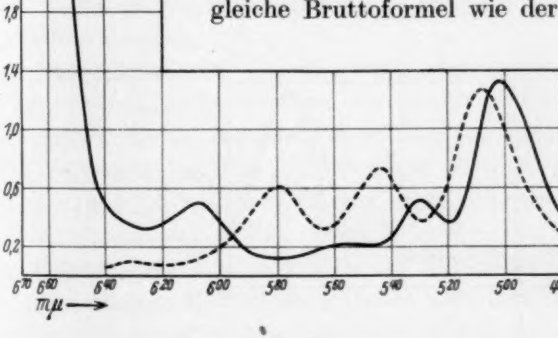


Fig. 7.

- - - - Chloroporphyrin-e_4-dimethylester } in Dioxan.
——— Chlorin-e_4-dimethylester }

Die Veränderung am Kohlenstoff der γ-Methinbrücke einmal durch Methyl- das andere Mal durch den Essigsäuremethylesterrest,

hat also einen relativ geringen Einfluss auf die Lichtabsorption, wie dies in ähnlicher Weise beim Übergang Chloroporphyrin-e_4-dimethylester zu Chloroporphyrin-e_6-trimethylester der Fall ist.

Pyrophäophorbid-*a*-monomethylester ist mit Phylloerythrin-monomethylester isomer. Es liegt aber im Gegensatz zu diesem dem Pyrophäophorbid-*a*-monomethylester ein Dihydroporphingerüst zugrunde und in 2-Stellung ist an Stelle der Äthylgruppe im Phylloerythrin-monomethylester eine Vinylgruppe getreten. Es stellt also ein Dihydroporphin dar, das zwischen der 6-Stellung und γ-Methinkohlenstoff einen isocyclischen Ring trägt.

Betrachtet man die Absorptionskurve des Phylloerythrin-monomethylesters (Fig. 4) mit der des Pyrophäophorbid-*a*-monomethylesters (Fig. 8), so zeigt sich wieder die ganz analoge totale Veränderung der Absorptionskurve durch die Isomerisation des Porphingerüstes.

Die Absorptionskurve des Chlorin-e_4-dimethylesters und die des Chlorin-e_6-trimethylesters verglichen mit der des Pyrophäophorbid-*a*-monomethylesters (Fig. 8), zeigt weitgehende Ähnlichkeit im Gesamtbild der Kurve. Die Bandenmaxima und -minima sind verschoben und die molaren Extinktionskoeffizienten mitunter sehr verschieden, wie es normalerweise durch die Verschiedenartigkeit der Substitution zu erwarten ist.

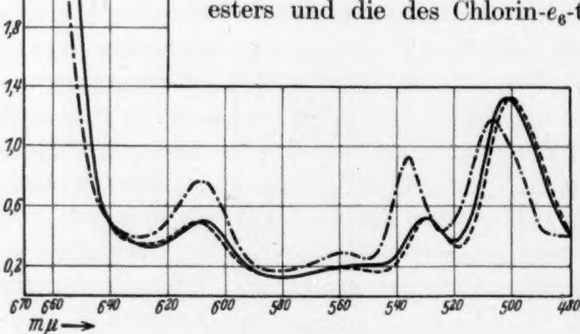


Fig. 8.

——— Chlorin-e_4-dimethylester
- - - - Chlorin-e_6-trimethylester
-·-·- Pyrophäophorbid-*a*-monomethylester
} in Dioxan.

Methylphäophorbid *a* ist als Pyrophäophorbid-*a*-monomethylester aufzufassen, dessen eines Wasserstoffatom am Kohlenstoff 10 des isocyclischen Ringes durch eine Carbomethoxygruppe ersetzt ist,

wie dies bei Phylloerythrin-monomethylester und Phäoporphyrin-a_5-dimethylester der Fall ist.

Die Gegenüberstellung der Absorptionskurve des Methylphäophorbid-*a* mit der des Pyrophäophorbid-*a*-monomethylesters zeigt, dass beide ausserordentlich ähnlich sind, so dass bei graphischer Darstellung der Kurven dieselben nahezu zusammenfallen. Der Einfluss einer Carbomethoxygruppe am Kohlenstoff 10 des isocyclischen Ringes ist demnach sehr gering. Bande I ist um 1·5 mμ nach Blau, Bande II und Bande III um je 1mμ nach Rot und Bande IV wieder um 1 mμ nach Blau verschoben.

Auch hinsichtlich der molaren Extinktionskoeffizienten zeigt sich weitgehendste Ähnlichkeit, nur Bande I und IV sind verschieden.

Es ist auch daraus ersichtlich, dass die beiden Porphine die gleiche Dihydroporphinstruktur besitzen. Der Einfluss der Carbomethoxygruppe ist hier geringer als beim normalen Porphinsystem im Falle des Phylloerythrin-monomethylesters und des Phäoporphyrin-a_5-dimethylesters.

Vergleicht man die Absorptionskurve des Methylphäophorbid *a* mit der des Phäoporphyrin-a_5-dimethylesters, so sieht man auch hier wieder die grosse Veränderung, hervorgerufen durch das Dihydroporphinsystem[1]).

Im Verlauf der Untersuchung der Lichtabsorption normaler isomerer Porphyrine konnten wir in der 1. Mitteilung zeigen, dass bei verschiedenen Isomeren deutliche, ausserhalb der Fehlergrenze der Messungen liegende Unterschiede bestehen können. So können Ätioporphyrin I und II in Dioxan spektroskopisch einwandfrei unterschieden werden; ebenso Koproporphyrin-I-tetramethylester und Koproporphyrin-II-tetramethylester in wässeriger Salzsäure. Auch Koproporphyrin-II-tetramethylester und Koproporphyrin-IV-tetramethylester lassen sich in wässeriger Salzsäure ohne weiteres unterscheiden.

Eine Einschränkung erfährt zunächst die Möglichkeit der Unterscheidung derartiger Isomerer dadurch, dass bei manchen die Absorptionskurven zusammenfallen[2]), man also infolge der Gleichheit

---

[1]) Auf die Veränderung bzw. die Gesetzmässigkeiten bei der Umwandlung Porphin-Dihydroporphinsystem hinsichtlich der Frequenzabstände werden wir später eingehen. Besonders interessant wird hier die Lösungsmittelabhängigkeit der Absorption sein, vor allem die in Salzsäure. [2]) Die Untersuchung der Porphyrine in verschiedenen Lösungsmitteln, ist, wie in der 1. Mitteilung bereits

der Absorption natürlich weder auf Verschiedenheit noch auf Identität der entsprechenden Porphine schliessen kann.

Wir haben weiterhin die reinsten Präparate von zwei wichtigen Uroporphyrinen gemessen. Von H. Fischer[1]) wurde zuerst bei dem Falle „Petry" ein Uroporphyrin aus Harn isoliert, das durch Decarboxylierung Koproporphyrin-I ergab. Ein zweites Uroporphyrin wurde aus Muschelschalen (Pteria radiata) von H. Fischer und E. Haarer[2]) isoliert, das ebenso bei der Decarboxylierung Koproporphyrin-I ergab. Beide gehören also dem Porphyrintyp I an. Der Mischschmelzpunkt der beiden Körper ergab ebenfalls keine Depression, so dass die beiden als identisch zu betrachten sind.

Ein Vergleich der Absorptionsdaten der beiden Uroporphyrine (Petry und Pteria) (Tabelle 3) zeigt, dass diese auch spektroskopisch identisch sind. Die Lage der Maxima und Minima stimmen vollkommen überein. Die molaren Extinktionskoeffizienten sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich.

Es war von Interesse diese beiden identischen Porphyrine, deren Seitenketten in den Stellungen 2,4,6,8 noch nicht ganz sicher sind, mit anderen Isomeren zu vergleichen, und zwar vor allem mit 1,3,5,7-Tetramethyl-porphin-2,4,6,8-tetrabernsteinsäureoktamethylester[3]) und noch mit Isouroporphyrin-II-oktamethylester(1,4,5,8-Tetramethylporphin-2,3,6,7-tetramethylmalonsäure-oktamethylester).

Aus Tabelle 3 ist zu ersehen, dass die Absorptionsdaten des 1,3,5,7-Tetramethylporphin-2,4,6,8-tetrabernsteinsäure-oktamethylesters mit denen des Uroporphyrin Petry und Uroporphyrin Pteria angenähert übereinstimmen, was in Hinblick auf die, von H. Fischer und A. Stern aufgefundene, optische Aktivität des Uroporphyrin (Pteria) besonders bemerkenswert ist, da man danach Bernsteinsäurereste im Uroporphyrin anzunehmen hätte.

Isouroporphyrin-II-oktamethylester fällt vollkommen heraus (Fig. 9), was wieder ein Beispiel für die Möglichkeit der Unterscheidung isomerer Porphyrine auf spektroskopischem Wege bietet.

---

erwähnt, in Arbeit. Es wird sich zeigen, ob nicht eventuell durch Variation des Lösungsmittels bei allen Porphyrinen Unterschiede festgestellt werden können. Ausserdem werden möglicherweise bei den in Arbeit befindlichen Messungen im Ultraviolett noch grössere deutliche Unterschiede auftreten.

[1]) Fischer, H., Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem, **95** (1915) 39. [2]) Fischer, H. und Haarer, E., Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **204** (1931) 101. [3]) Fischer, H. und Zischler, J., Unveröffentlicht; siehe auch Dissertation Zischler, J., Technische Hochschule. München 1935.

Tabelle 3. Molare Extinktionskoeffizienten der Maxima und Minima und Lage derselben für einige Uroporphyrine in Dioxan.

Substanz	I Maximum		Ia Maximum		II Maximum		III Maximum		IV Maximum	
	λ in mμ	ε	λ in mμ	ε	λ in mμ	ε	λ in mμ	ε	λ in mμ	ε
a) Isouroporphyrin-II-oktamethylester	623	0·499 · 10^4	596	0·134 · 10^4	568	0·655 · 10^4	530	0·923 · 10^4	498	1·435 · 10^4
b) Uroporphyrin-oktamethylester (Pteria)	624	0·393 · 10^4	596	0·139 · 10^4	569	0·699 · 10^4	531	0·926 · 10^4	499	1·525 · 10^4
c) Uroporphyrin-oktamethylester (Petry)	624	0·412 · 10^4	596	0·137 · 10^4	569	0·711 · 10^4	532	0·927 · 10^4	499	1·567 · 10^4
d) 1, 3, 5, 7-Tetramethylporphin-2, 4, 6, 8-tetrabernsteinsäure-oktamethylester	624	0·345 · 10^4	596	0·132 · 10^4	570	0·650 · 10^4	531	0·912 · 10^4	500	1·541 · 10^4
	I Minimum		II Minimum		III Minimum		IV Minimum			
	λ in mμ	ε	λ in mμ	ε	λ in mμ	ε	λ in mμ	λ		
a)	605	0·068 · 10^4	592	0·114 · 10^4	550	0·104 · 10^4	517	0·294 · 10^4		
b)	605	0·074 · 10^4	593	0·128 · 10^4	551	0·141 · 20^4	518	0·334 · 10^4		
c)	606	0·070 · 10^4	593	0·130 · 10^4	551	0·154 · 10^4	519	0·358 · 10^4		
d)	607	0·073 · 10^4	592	0·126 · 10^4	553	0·127 · 10^4	518	0·319 · 10^4		

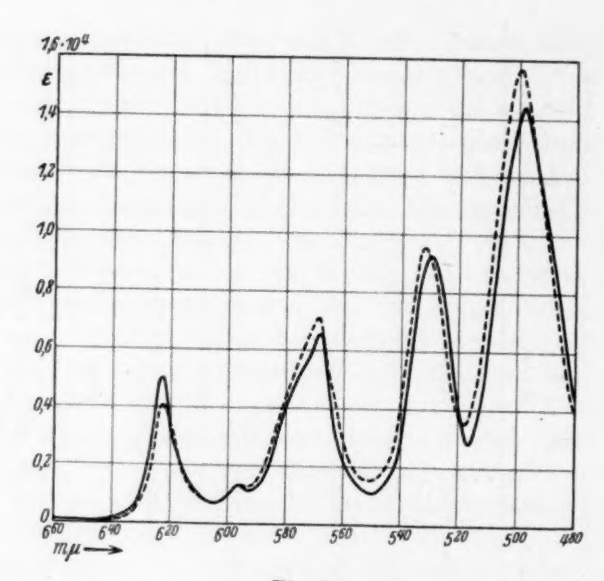


Fig. 9.

——— Isouroporphyrin-II-oktamethylester
- - - - Uroporphyrin-oktamethylester (Petry) } in Dioxan.

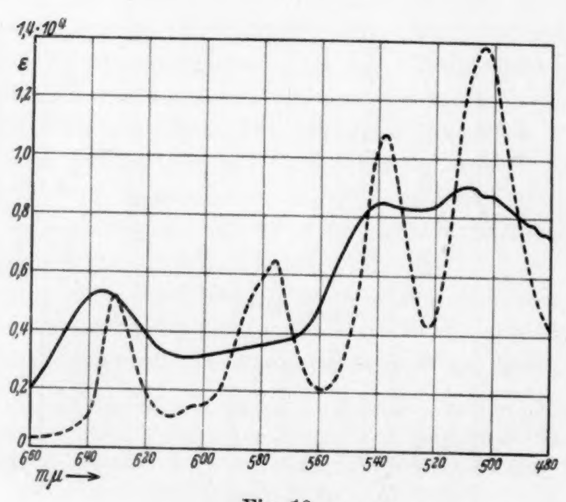


Fig. 10.

- - - - Protoporphyrin
——— Hämin } in Dioxan.

Zum Schlusse wurde noch die Absorption von Hämin, das auf das sorgfältigste durch sechsmaliges Umkristallisieren gereinigt wurde, gemessen. Der Vergleich mit dem zugrunde liegenden Porphyrin, dem Protoporphyrin, ist in Fig. 10 gegeben[1]).

Der Justus-Liebig-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichts möchten wir für ein dem einen von uns (H. W.) gewährtes Stipendium ergebenst danken.

---

[1]) Mit Messungen der Lichtabsorption der Metallkomplexsalze der Porphyrine sind wir beschäftigt.

München, Organisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Die Verdünnungswärme von Salpetersäure.

Von

G. Becker und W. A. Roth.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 7. 35.)

Nachdem wir die Bildungswärme einer verdünnten Salpetersäure aus Stickstoff, Sauerstoff und Wasser kürzlich nach einer neuen Methode bestimmt haben, musste bei der starken Streuung der Angaben über die Verdünnungswärme eine neue genaue Messung erfolgen. Wir haben mit 25 Thermoelementen die Verdünnungswärme von HNO_3 4·5 H_2O bis HNO_3 3800 H_2O bei 20° C gemessen. Praktisch spielt die Verdünnungswärme keine Rolle: man kann in der Bombencalorimetrie mit dem konstanten Wert 14·8_5 cal/Millimol Salpetersäure rechnen. Der Verlauf der Verdünnungswärme ist kompliziert und zeigt, dass sich beim Verdünnen drei Vorgänge mit verschiedenen Vorzeichen überlagern.

Einleitung.

Da die Bildungswärme von HNO_3, aq in verschiedenen Konzentrationen als Korrektur in jede Bestimmung einer Verbrennungswärme eingeht, ist es notwendig, einen einwandfreien Verlauf der Verdünnungswärme der Salpetersäure zu kennen. Kürzlich haben wir[1]) nach einer neuen Methode die Bildungswärme von HNO_3 1079 H_2O aus Stickstoff, Sauerstoff und Wasser bei etwa 20° zu + 14·8_4 kcal bestimmt. Über die Verdünnungswärmen von Salpetersäure liegen an älterem Material Zahlen von BERTHELOT und THOMSEN vor, und zwar bis zu einer Verdünnung von $N = 320$; bei der Kleinheit der Grösse schwankt selbst das Vorzeichen, so dass wir diese Zahlen nicht zu diskutieren brauchen. In neuerer Zeit haben TH. W. RICHARDS und A. W. ROWE[2]) bei 20° die Verdünnungswärmen von HNO_3 10 H_2O auf 25, 50, 100, 200 und 400 H_2O bestimmt, und zwar mit einem BECKMANN-Thermometer. Ihre Zahlen sind den unseren ähnlich, aber nicht gleich; z. B. finden TH. W. RICHARDS und A. W. ROWE für $N_1 = 10 \rightarrow N_2 = 25$ 160 cal/Mol, wir + 178, für $N_1 = 10 \rightarrow N_2 = 200$ + 119, wir 100. Zwei unveröffentlichte Messungen von W. A. ROTH[3]) können nicht sehr genau sein, da sich die kleinen Verdünnungswärmen mit einem BECKMANN-Thermometer nicht mehr genau messen

[1]) BECKER, G. und ROTH, W. A., Z. Elektrochem. **12** (1934) 836. [2]) RICHARDS, TH. W. und ROWE, A. W., J. Amer. chem. Soc. **43** (1923) 779. [3]) L.-B.-R.-S., E. 1, S. 847.

lassen, doch ist das Vorzeichen (kleine negative Verdünnungswärme) richtig. Schliesslich hat S. M. NAUDÉ[1]) bei 18° verdünnte Lösungen ($N_1 = 54$, 109, 165, 553) bei der Verdünnung auf das 50fache Volumen mit Thermoelementen untersucht. Seine Werte sind durchweg höher als die unsrigen. Der Grund dürfte der sein, dass er sich nicht vor der Einwirkung des Alkalis aus dem Thüringer Glas seines Calorimeters geschützt hat, sich also über die Verdünnungswärme positive Neutralisationswärme überlagert[2]). Diese Zusammenstellung zeigt, dass eine systematische Neubestimmung notwendig war.

Konzentrationsgrenzen.

Zunächst galt es die Grenzen der Konzentrationen festzusetzen, die bei Bombenverbrennungen auftreten können. Die Salpetersäure kondensiert sich zum Teil mit dem bei der Verbrennung entstehenden Wasser an der Wand und auf dem Deckel der Bombe, ein anderer Teil löst sich in dem in der Bombe einpipettiertem Wasser („sentina“). Neuerdings pipettiert man nur 1 cm³ Wasser ein, während man früher 5 bis 10 cm³ anwandte. Spült man die Bombe mit Sauerstoff aus, so ist die entstehende Menge Salpetersäure gering. Wir haben in die mit Luft gefüllte Bombe Sauerstoff bis zu 38 Atm. Gesamtdruck eingelassen, um die höchsten Konzentrationen zu finden, die praktisch auftreten. Die Menge Salpetersäure hängt letzten Endes von der Maximaltemperatur und der Grösse der Flamme ab, also spielt die Verbrennungsgeschwindigkeit eine merkbare Rolle. Wir stellten qualitative Versuche mit schnellverbrennendem Paraffinöl und etwas langsamer verbrennender fester Benzoesäure an und titrierten die „sentina“ und die Wandsäure getrennt. An der Wand schlug sich 90 bis 94% der Salpetersäure nieder. Nimmt man an, dass sich alles bei der Verbrennung entstehende Wasser an der Wand niederschlägt, wobei die Formel des Paraffinöls als $(CH_2)_n$ angenommen wurde, so hatte die Salpetersäure bei Versuchen mit Paraffinöl die ungefähre Zusammensetzung HNO_3 60 H_2O, bei denen mit Benzoesäure HNO_3 28 H_2O, unabhängig von der Menge des Verbrennungsgutes. Die Konzentration der „sentina“ schwankte zwischen HNO_3 800 und HNO_3 2000 H_2O. Streng genommen besteht also innerhalb der Bombe während der Nachperiode kein thermodynamisches Gleich-

[1]) NAUDÉ, S. M., Z. physik. Chem. **135** (1928) 209. [2]) Vgl. dieselben Erscheinungen bei Schwefelsäure: GRAU, R. und ROTH, W. A., Z. anorg. allg. Chem. **188** (1930) 196.

gewicht, sondern wird sich ein langsamer Ausgleich der Konzentrationen über die Dampfphase abspielen. Wie wir sehen werden, ist der thermische Effekt gering. Aber selbst wenn er wie beim Auftreten von grösseren Mengen Schwefelsäure wesentlich grösser ist, wird der Ausgleich so langsam sein, dass seine thermische Wirkung zu vernachlässigen ist. — Die praktisch vorkommenden Konzentrationsgrenzen für die Salpetersäure sind also nach unseren Versuchen $N = 28$ bis $N = 2000$. Zur Vervollständigung haben wir unseren Messbereich bis auf $N = 5$ und $N = 3800$ ausgedehnt.

Als Endkonzentration wurde zunächst $N = 1079$ gewählt, als diejenige, für welche die Bildungswärme bestimmt war; später wurde diese Säure noch weiter verdünnt, doch ergaben sich keine sicher messbaren Verdünnungswärmen mehr. Vorversuche zeigten, dass selbst ein gutes Beckmann-Thermometer nicht genügend genau arbeitete, also musste die Messung mit Thermoelementen erfolgen. Bei den kleinen Temperaturdifferenzen musste darauf geachtet werden, dass Zimmertemperatur und die Temperaturen von Wassermantel und Calorimeter ganz nahe beieinander lagen. Ferner musste jede Störung durch Alkali aus dem Glase vermieden werden. Zu dem Zwecke liessen wir das gläserne Calorimetergefäss ständig mit Salpetersäure gefüllt stehen und spülten es nur vor jedem Versuch mit Leitfähigkeitswasser aus.

Apparatur.

Als Calorimetergefäss benutzten wir ein Glasgefäss von etwa 400 cm³ Inhalt, das auf Korkschneiden in einem zweiten Glasgefässe stand mit einem Luftraum von etwa 0·5 cm Abstand. Das Wassermantelgefäss (etwa 30 Liter Inhalt) war eine Wanne aus Glas, so dass im Calorimeter der Einbau und der Reaktionsvorgang beobachtet werden konnte. Zur Temperaturmessung benutzten wir eine Serie von 25 Thermoelementpaaren aus Konstantan und Kupfer, die, mit Glaskapillaren umgeben, integrierend nach der Höhe in zwei Bündeln in das Calorimeter eingebaut wurden. Die zweiten Lötstellen tauchten in gleicher Anordnung in den Wassermantel (Temperatur 19·7°). Bei 2·5° Temperaturdifferenz und 20° Versuchstemperatur war die Thermokraft pro Thermoelement $41{\cdot}0_3 \cdot 10^{-6}$ Volt. E war wie üblich Δt nicht ganz streng proportional. Der Thermostrom wurde nicht durch Kompensation gemessen, sondern direkt als Ausschlag eines auf $2 \cdot 10^{-8}$ A empfindlichen Spiegelgalvanometers der Firma Hartmann & Braun A.-G., Frankfurt a. M. abgelesen, unter Einschaltung eines dazu gehörigen Widerstandes zur aperiodischen Dämpfung. Der Ausschlag wurde durch Reflektion eines beleuchteten Fadens auf eine 60 cm lange in Millimeter geteilte Glasskala, die sich in etwa 1·5 m Abstand vom Spiegel befand, so sichtbar gemacht, dass eine Ablesegenauigkeit von 0·01 cm mit Bestimmtheit zu erreichen war. Sämtliche Zuleitungsdrähte waren

bifilar gewickelt, die Kontaktstellen waren mit einem Wattebausch gegen äussere Luftströmung geschützt. Spiegelgalvanometer und Glasskala waren genau fixiert.

Die Temperatur des Wassermantels war während der Versuchszeit nicht absolut konstant. Es ergab sich als beste Versuchsanordnung eine kräftige Rührung 10 Minuten vor dem Versuch und während des ganzen Versuches. Alsdann stieg die Temperatur der zweiten Lötstellen infolge der Rührwärme während eines Versuches um etwa 0·0004°, etwa 0·2 mm Ausschlag entsprechend. Diese Änderung wurde nicht berücksichtigt, da sie bei den Eichungen in gleicher Weise auftrat und bei der Rechnung so gut wie ganz herausfiel. Wurde in der angegebenen Weise gerührt, so waren die Gänge der Vor- und Nachperiode ganz regelmässig und die spezifische Gangänderung (Newtonsche Abkühlungskonstante) trotz der Kleinheit der Ausschläge sehr gut konstant.

Bei den Verdünnungsversuchen besteht das Calorimeter aus zwei Teilen, dem zur Verdünnung dienenden Wasser, dessen Temperatur infolge der Calorimeterrührung homogen ist und in dem sich die Thermoelemente befinden, und der zu verdünnenden Säure, die sich in einem dünnwandigen Glasgefäss befindet und nicht gerührt wird: hier hinkt die Temperatur etwas nach. Um diesen Faktor zu verringern, wurde das Calorimeterwasser vor jedem Versuch 10 Minuten durchgerührt, dann die Rührung für 3 Minuten unterbrochen und zu Beginn des Versuches wieder aufgenommen.

Eichung.

Um den Galvanometerausschlag direkt in cal eichen zu können, muss der Wasserwert bei jedem Versuch genau der gleiche sein. Das liess sich leicht erreichen, da die spezifischen Wärmen der Salpetersäuren verschiedener Konzentration genügend genau bekannt sind und so die einzuwägende Menge Wasser für jeden Versuch berechnet werden konnte. Für positive Wärmetönungen ergab sich die Eichmethode von selbst: elektrische Beheizung mit konstantem Widerstand, genauer Messung der Spannung und der Zeit. Einige Kontrollversuche mit der Verdünnung von Schwefelsäure (nach R. Grau und W. A. Roth[1])) ergaben genau die gleichen Eichwerte.

Um zu erkennen, ob die Dauer des Versuches den Eichwert merklich beeinflusst, wurden drei Versuchsreihen mit je 60, 180, 300 Sekunden Heizzeit, einer Hauptperiode von 6, 9, 13 Intervallen à $^1/_2$ Minuten entsprechend, und verschiedene Spannungen angestellt. Die cal/cm waren bei gleichem Ausschlag (bis zu 8 cm) so gut wie unabhängig von der Dauer des Versuches, wohl aber nahm die Empfindlichkeit mit der Grösse des Ausschlages langsam ab (siehe Tabelle 1).

Um die Empfindlichkeit bei Temperaturabnahme zu finden, wurde reines Kochsalz im Calorimeterwasser gelöst. Da die neuen

[1]) Grau, R. und Roth, W. A., Z. anorg. allg. Chem. 188 (1930) 196.

Tabelle 1. Eichungen durch elektrische Heizung.

Nr.	Intervalle Haupt-periode	cm Ausschlag korr. für Wärmeaustausch	cal durch Heizung	cal/cm
		a) 60 Sekunden Heizzeit		
1	6	+1·45	10·13	6·99
2	6	+2·51	17·35	6·91
3	6	+2·57	17·93	6·98
4	6	+3·81	26·69	6·99
5	6	+4·69	32·31	6·89
6	6	+5·48	37·36	6·82
7	6	+8·83	59·52	6·74
8	6	+8·91	59·71	6·70
9	7	+9·67	64·06	6·62
		b) 180 Sekunden Heizzeit		
10	8	+1·87	13·09	6·98
11	10	+1·91	13·05	6·83
12	9	+1·91	12·99	6·81
13	10	+1·92	13·29	6·92
14	9	+4·01	27·67	6·90
15	9	+4·41	29·86	6·77
16	9	+5·78	39·31	6·80
17	9	+7·46	50·77	6·81
18	9	+7·60	51·08	6·72
19	9	+7·74	51·55	6·66
20	9	+8·00	54·03	6·75
21	9	+8·31	56·66	6·82
		c) 300 Sekunden Heizzeit		
22	13	+1·92	13·09	6·82
23	13	+2·10	14·55	6·93
24	13	+2·97	20·65	6·95
25	13	+3·11	21·22	6·82
26	13	+3·50	24·57	7·02
27	13	+6·23	43·03	6·91
28	13	+6·47	43·26	6·69
29	13	+6·73	44·62	6·63
30	13	+7·27	49·48	6·81
31	13	+7·28	49·32	6·78

Literaturangaben über die Lösungswärmen von [*NaCl*] zu sehr verdünnten Lösungen merklich auseinander gehen, bestimmten wir eine Reihe von Lösungswärmen unter der Anwendung von kleiner elektrischer Überkompensation und Benutzung der Eichwerte von Tabelle 1 neu. Durch vorsichtiges Eintragen des festen Salzes konnte erreicht werden, dass der Ausschlag stets klein, positiv und fast konstant blieb. Zwischen $N=634$ und 1516 war die molare Lösungswärme bei 19·7° innerhalb der Versuchsfehler konstant $-1{\cdot}166 \pm 0{\cdot}001$ kcal (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 2. $[NaCl] + aq = NaCl, aq$ (Wassermenge 296·1 g) (mit Überkompensation bei 19·7°).

Nr.	g Einwaage $NaCl$	$NaCl$ NH_2O	Intervalle	Messtemperatur °C	cm Ausschlag korr. für Wärmeaustausch
1	1·5156	634	16	19·7	+0·16
2	1·2896	745	11	19·7	+0·17
3	0·9328	1030	13	19·8	+0·38
4	0·7522	1277	9	19·5	+0·23
5	0·6337	1516	10	19·6	+0·23
			Mittel	19·7	

Nr.	Gesamtcal. (cal/cm = 6·97)	cal durch Heizung	cal für Lösungswärme $NaCl$	kcal pro Mol $NaCl$
1	+1·12	+31·38	−30·26	$-1·16_7$
2	+1·18	+26·90	−25·72	$-1·16_6$
3	+2·65	+21·23	−18·58	$-1·16_4$
4	+1·60	+16·63	−15·03	$-1·16_8$
5	+1·60	+14·21	−12·61	$-1·16_3$

Mittel $-1·16_6 \pm 0·00_1$; m.A.v.M. $0·00_2$ kcal/Mol

Nach den genauesten Bestimmungen der Verdünnungswärme sollte man einen kleinen Anstieg der negativen Lösungswärme um etwa 0·01 kcal erwarten. Bei den nicht unerheblichen Temperaturkoeffizienten der Lösungswärme sind hiermit nur Werte vergleichbar, die ebenfalls bei etwa 20° und ähnlichen Verdünnungen gemessen worden sind. Der nach ganz anderer Methode erhaltene Wert von S. G. Lipsett, F. M. G. Johnston und O. Maass[1]) für 20° und $N = 1472$ −1·162 ist mit unserem Wert identisch, während die ähnlich ausgeführten Messungen von J. A. Askew, E. Bullock, H. F. Smith, R. K. Tinkler, O. Gatty und J. H. Wolfenden[2]) etwas kleinere und schwankende Werte ergaben.

Für die kleinen negativen Ausschläge, die bei unseren Verdünnungsversuchen mit Salpetersäure auftraten, war die Empfindlichkeit die gleiche, wie bei den kleinsten positiven Ausschlägen (höchstens −0·75 cm); im Mittel 6·99 cal/cm (siehe Tabelle 3).

[1]) Lipsett, S. G., Johnston, F. M. G. und Maass, O., J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 1940. [2]) Askew, J. A., Bullock, E., Smith, H. F., Tinkler, R. K., Gatty, O. und Wolfender, J. H., J. chem. Soc. London **1934**, 1368.

Tabelle 3. Eichung durch Lösungswärme von *NaCl*.

Nr.	Intervalle	cm Ausschlag korr. für Wärmeaustausch	cal berechnet aus Lösungswärme von *NaCl*	cal/cm
1	5	−1·74	−12·29 ($N = 1580$)	−7·06
2	6	−2·02	−14·16 ($N = 1371$)	−7·01
3	8	−2·15	−14·50 ($N = 1339$)	−6·74
4	9	−2·69	−18·22 ($N = 1066$)	−6·77
5	9	−3·15	−21·60 ($N = 899$)	−6·85
6	9	−3·83	−26·21 ($N = 741$)	−6·84
7	6	−4·33	−29·97 ($N = 648$)	−6·92

Versuchsmaterial und Titration.

Reinste konzentrierte Salpetersäure von Kahlbaum wurde nach dem Fortkochen der Stickoxyde mit Leitfähigkeitswasser auf 14·42 bzw. 43·78 % ige Säure (HNO_3 20·76 bzw. 4·49 H_2O) verdünnt. Alle Titrationen wurden mit kohlensäurefreier 0·1 norm. KOH in Gewichtsbüretten ausgeführt, wobei nie unter 100 g verwendet wurden. Die Einstellung der Lauge geschah mit reinster Benzoesäure; als Indicator diente stets Phenolphthalein. Die Mittelwerte dürften auf 0·2 bis 0·3 ‰ genau sein. Da die Verdünnungswärmen nicht auf 1 ‰ genau zu messen sind, wurde die Reduktion auf den luftleeren Raum weder bei Benzoesäure, noch bei den Salpetersäurelösungen angebracht.

Experimentelles.

Die zu verdünnende Ausgangslösung befand sich in einem dünnwandigen Glasgefäss, dessen Gestalt so gewählt war, dass der freie Raum zwischen Thermoelementen und Rührer voll ausgenutzt wurde; die grosse Oberfläche bewirkte einen schnellen Temperaturausgleich. Der Verschluss war eine dünne Platte aus festem Paraffin von etwa 5 mm Durchmesser, die mit einem Glasstab durchstossen wurde. Besondere Versuche zeigten, dass das Durchstossen keinen Leereffekt ergab. Nach dem Durchstossen wurde in gleichen Abständen neunmal gehoben, wobei zum Schluss im Aufnahmegefäss keine Schlieren mehr zu bemerken waren. Bei den elektrischen Eichversuchen wurde ganz analog gearbeitet, nur enthielt das Aufnahmegefäss Leitvermögenswasser. Bei einigen willkürlich herausgegriffenen Versuchen wurde auch die Endlösung titriert, der so gefundene HNO_3-Gehalt stimmte innerhalb von 0·05 % mit dem berechneten überein. Eine Einwirkung von Alkali aus dem Glase hatte nicht stattgefunden.

In das Aufnahmegefäss konnten 25 cm³ Ausgangslösung eingefüllt werden, ohne dass das Niveau den Wasserspiegel des Calorimeters erreichte. Von $N_1 = 4·49$ bis $N_1 = 92·95$ auf $N_2 = 1078$ konnte die Verdünnungswärme direkt gemessen werden. Bei verdünnteren Ausgangslösungen musste in zwei Etappen gearbeitet werden, wobei der erste Schritt aus der kurvenmässigen Darstellung der direkten Messung

sehr genau interpoliert werden konnte. Der „Gang“ war höchstens $\pm 0{\cdot}02$ cm pro $^1/_2$ Minute, die spezifische Gangänderung schwankte bei 1 cm Ausschlag (Δt etwa 0·02° und mehr) nur zwischen 0·0056 und 0·0070, d. h. um nur etwa 12%.

Tabelle 4. Verdünnungswärme HNO_3 bei etwa 19·8°.

Nr.	Messtemperatur in Grad	$HNO_3N_1H_2O$	verdünnt auf	$HNO_3N_2H_2O$	Mol Einwaage	cm Ausschlag korr. für Wärmeaustausch	cal für Verdünnungswärme	kcal/Mol
1	19·5	4·49	⟶	1077	0·01541	+ 2·22	+ 15·47	$+1{\cdot}00_4$
2	19·5	5·36		1078	0·01540	+ 1·59	+ 11·11	$+0{\cdot}72_2$
3	19·7	6·37		1079	0·01538	+ 1·13	+ 7·91	$+0{\cdot}51_4$
4	20·1	8·12		1078	0·01540	+ 0·66	+ 4·62	$+0{\cdot}29_9$
5	19·8	9·89		1079	0·01539	+ 0·30	+ 2·10	$+0{\cdot}13_7$
6	20·2	11·72		1079	0·01538	+ 0·18	+ 1·26	$+0{\cdot}08_2$
7	19·9	13·74		1076	0·01542	+ 0·06	+ 0·42	$+0{\cdot}02_7$
8	19·7	15·36		1080	0·01537	− 0·01	− 0·07	$-0{\cdot}00_5$
9	20·0	18·89		1077	0·01542	− 0·06	− 0·42	$-0{\cdot}02_7$
10	19·4	20·76		1078	0·01541	− 0·10	− 0·70	$-0{\cdot}04_5$
11	19·9	20·76		1078	0·01540	− 0·10	− 0·70	$-0{\cdot}04_5$
12	20·0	20·76		1079	0·01439	− 0·08	− 0·56	$-0{\cdot}03_6$
13	20·1	22·52		1078	0·01540	− 0·09	− 0·63	$-0{\cdot}04_1$
14	19·8	30·55		1079	0·01539	− 0·07	− 0·49	$-0{\cdot}03_2$
15	19·7	38·65		1078	0·01542	− 0·05	− 0·35	$-0{\cdot}02_3$
16	19·7	38·64		1080	0·01537	− 0·05	− 0·35	$-0{\cdot}02_3$
17	19·4	56·67		1078	0·01539	− 0·02	− 0·14	$-0{\cdot}00_9$
18	19·7	74·63		1077	0·01541	+ 0·01	+ 0·07	$+0{\cdot}00_5$
19	19·7	92·53		1078	0·01540	+ 0·02	+ 0·14	$+0{\cdot}00_9$
20	20·2	92·95		1080	0·01537	+ 0·03	+ 0·21	$+0{\cdot}01_4$
21	20·1	8·69		122·4	0·13233	+ 3·86	+ 26·71	$+0{\cdot}20_2$
22	19·9	8·70		122·6	0·13200	+ 3·75	+ 25·99	$+0{\cdot}19_7$
23	19·7	11·23		145·3	0·11190	+ 0·83	+ 5·81	$+0{\cdot}05_2$
24	20·0	11·23		145·8	0·11160	+ 0·95	+ 6·65	$+0{\cdot}06_0$
25	19·6	13·92		185·4	0·08838	− 0·24	− 1·67	$-0{\cdot}01_9$
26	20·3	20·76		251·3	0·06533	− 0·76	− 5·27	$-0{\cdot}08_0$
27	19·5	20·76		251·5	0·06530	− 0·59	− 4·10	$-0{\cdot}06_3$
28	19·6	20·76		272·4	0·06035	− 0·53	− 3·68	$-0{\cdot}06_1$
29	19·8	20·76		335·4	0·04914	− 0·34	− 2·36	$-0{\cdot}04_8$
30	19·5	20·76		444·7	0·03711	− 0·23	− 1·60	$-0{\cdot}04_3$
31	20·3	20·76		447·8	0·03690	− 0·17	− 1·18	$-0{\cdot}03_2$
32	19·7	20·76		530·3	0·03120	− 0·20	− 1·39	$-0{\cdot}04_5$
33	19·8	20·76		533·0	0·03103	− 0·17	− 1·18	$-0{\cdot}03_8$
34	20·0	20·76		670·6	0·02470	− 0·11	− 0·77	$-0{\cdot}03_1$
35	19·6	20·76		671·9	0·02465	− 0·15	− 1·04	$-0{\cdot}04_2$
36	19·9	20·76		811·4	0·02043	− 0·10	− 0·70	$-0{\cdot}03_4$
37	19·6	20·76		814·8	0·02039	− 0·13	− 0·90	$-0{\cdot}04_4$
38	19·7	20·76		986·1	0·01683	− 0·10	− 0·70	$-0{\cdot}04_1$
39	19·7	20·76		986·4	0·01682	− 0·11	− 0·77	$-0{\cdot}04_5$
40	20·6	20·76		1899	0·00876	− 0·05	− 0·35	$-0{\cdot}04_0$
41	19·6	77·33		2654	0·00627	+ 0·01	+ 0·07	$+0{\cdot}01_1$
42	19·9	84·58		3757	0·00443	+ 0·01	+ 0·07	$+0{\cdot}01_6$
43	20·0	94·81		3839	0·00433	+ 0·01	+ 0·07	$+0{\cdot}01_6$

Tabelle 5.

Nr.	HNO_3 N_1H_2O → HNO_3 1078 H_2O (interpoliert nach Fig. 1) kcal		HNO_3 N_1H_2O → HNO_3 1078 H_2O		kcal/Mol	Inter-poliert aus Fig. 1 und 2	Differenz
1	—	—	$4{\cdot}49$ →	1078	$+1{\cdot}00_4$	$+1{\cdot}00_4$	0
2	—	—	$5{\cdot}36$	1078	$+0{\cdot}72_2$	$+0{\cdot}72_2$	0
3	—	—	$6{\cdot}37$	1078	$+0{\cdot}51_4$	$+0{\cdot}51_0$	$+0{\cdot}00_4$
4	—	—	$8{\cdot}12$	1078	$+0{\cdot}29_9$	$+0{\cdot}29_9$	0
5	—	—	$9{\cdot}89$	1078	$+0{\cdot}13_7$	$+0{\cdot}14_7$	$-0{\cdot}01_0$
6	—	—	$11{\cdot}72$	1078	$+0{\cdot}08_2$	$+0{\cdot}07_7$	$-0{\cdot}00_5$
7	—	—	$13{\cdot}74$	1078	$+0{\cdot}02_7$	$+0{\cdot}02_4$	$+0{\cdot}00_3$
8	—	—	$15{\cdot}36$	1078	$-0{\cdot}00_5$	$-0{\cdot}00_3$	$-0{\cdot}00_2$
9	—	—	$18{\cdot}89$	1078	$-0{\cdot}02_7$	$-0{\cdot}03_0$	$+0{\cdot}00_3$
10	—	—	$20{\cdot}76$	1078	$-0{\cdot}04_5$	$-0{\cdot}03_8$	$-0{\cdot}00_7$
11	—	—	$20{\cdot}76$	1078	$-0{\cdot}04_5$	$-0{\cdot}03_8$	$-0{\cdot}00_7$
12	—	—	$20{\cdot}76$	1078	$-0{\cdot}03_6$	$-0{\cdot}03_8$	$+0{\cdot}00_2$
13	—	—	$22{\cdot}52$	1078	$-0{\cdot}04_1$	$-0{\cdot}04_0$	$-0{\cdot}00_1$
14	—	—	$30{\cdot}55$	1078	$-0{\cdot}03_2$	$-0{\cdot}03_3$	$+0{\cdot}00_1$
15	—	—	$38{\cdot}65$	1078	$-0{\cdot}02_3$	$-0{\cdot}02_4$	$+0{\cdot}00_1$
16	—	—	$38{\cdot}64$	1078	$-0{\cdot}02_3$	$-0{\cdot}02_4$	$+0{\cdot}00_1$
17	—	—	$56{\cdot}67$	1078	$-0{\cdot}00_9$	$-0{\cdot}00_9$	0
18	—	—	$74{\cdot}63$	1078	$+0{\cdot}00_5$	$+0{\cdot}00_6$	$-0{\cdot}00_1$
19	—	—	$92{\cdot}53$	1078	$+0{\cdot}00_9$	$+0{\cdot}01_8$	$-0{\cdot}00_9$
20	—	—	$92{\cdot}95$	1078	$+0{\cdot}01_4$	$+0{\cdot}01_8$	$-0{\cdot}00_4$
21	$8{\cdot}69$ →	1078 $= +0{\cdot}24_2$	$122{\cdot}4$	1078	$+0{\cdot}04_0$	$+0{\cdot}03_6$	$+0{\cdot}00_4$
22	$8{\cdot}70$	$+0{\cdot}24_2$	$122{\cdot}6$	1078	$+0{\cdot}04_5$	$+0{\cdot}03_6$	$+0{\cdot}00_9$
23	$11{\cdot}23$	$+0{\cdot}09_2$	$145{\cdot}3$	1078	$+0{\cdot}04_0$	$+0{\cdot}04_0$	0
24	$11{\cdot}23$	$+0{\cdot}09_2$	$145{\cdot}8$	1078	$+0{\cdot}03_3$	$+0{\cdot}04_0$	$-0{\cdot}00_8$
25	$13{\cdot}92$	$+0{\cdot}02_0$	$185{\cdot}4$	1078	$+0{\cdot}03_9$	$+0{\cdot}04_0$	$-0{\cdot}00_1$
26	$20{\cdot}76$	$-0{\cdot}03_8$	$251{\cdot}3$	1078	$+0{\cdot}04_2$	$+0{\cdot}03_0$	$+0{\cdot}01_2$
27	$20{\cdot}76$	$-0{\cdot}03_8$	$251{\cdot}5$	1078	$+0{\cdot}02_5$	$+0{\cdot}03_0$	$-0{\cdot}00_5$
28	$20{\cdot}76$	$-0{\cdot}03_8$	$272{\cdot}4$	1078	$+0{\cdot}02_3$	$+0{\cdot}02_5$	$-0{\cdot}00_2$
29	$20{\cdot}76$	$-0{\cdot}03_8$	$335{\cdot}4$	1078	$+0{\cdot}01_0$	$+0{\cdot}01_1$	$-0{\cdot}00_1$
30	$20{\cdot}76$	$-0{\cdot}03_8$	$444{\cdot}7$	1078	$+0{\cdot}00_5$	0	$+0{\cdot}00_5$
31	$20{\cdot}76$	$-0{\cdot}03_8$	$447{\cdot}8$	1078	$-0{\cdot}00_6$	0	$-0{\cdot}00_6$
32	$20{\cdot}76$	$-0{\cdot}03_8$	$530{\cdot}3$	1078	$+0{\cdot}00_7$	0	$+0{\cdot}00_7$
33	$20{\cdot}76$	$-0{\cdot}03_8$	$533{\cdot}0$	1078	0	0	0
34	$20{\cdot}76$	$-0{\cdot}03_8$	$670{\cdot}6$	1078	$-0{\cdot}00_7$	0	$-0{\cdot}00_7$
35	$20{\cdot}76$	$-0{\cdot}03_8$	$671{\cdot}9$	1078	$+0{\cdot}00_4$	0	$+0{\cdot}00_4$
36	$20{\cdot}76$	$-0{\cdot}03_8$	$811{\cdot}4$	1078	$-0{\cdot}00_4$	0	$-0{\cdot}00_4$
37	$20{\cdot}76$	$-0{\cdot}03_8$	$814{\cdot}8$	1078	$+0{\cdot}00_6$	0	$+0{\cdot}00_6$
38	$20{\cdot}76$	$-0{\cdot}03_8$	$986{\cdot}1$	1078	$+0{\cdot}00_3$	0	$+0{\cdot}00_3$
39	$20{\cdot}76$	$-0{\cdot}03_8$	$986{\cdot}4$	1078	$-0{\cdot}00_7$	0	$+0{\cdot}00_7$
				HNO_3 N_yH_2O		m. A. v. M.	$0{\cdot}004$
40	$20{\cdot}76$	$-0{\cdot}03_8$	1078 →	1899	$-0{\cdot}00_2$	Verdünnungswärme	
41	$77{\cdot}33$	$+0{\cdot}00_7$	1078	2654	$+0{\cdot}00_4$	HNO_3 von 1078–3839	
42	$84{\cdot}58$	$+0{\cdot}01_4$	1078	3757	$+0{\cdot}00_2$	H_2O praktisch gleich	
43	$94{\cdot}81$	$+0{\cdot}01_9$	1078	3839	$-0{\cdot}00_3$	Null!	

Tabelle 4 enthält die direkten Versuchsergebnisse. In Tabelle 5 sind im ersten Teil alle Verdünnungen auf die Endkonzentrationen $N = 1078$ H_2O umgerechnet und die Abweichung gegen die Kurve Fig. 1 und 2 tabelliert. Im zweiten Teil findet man die Daten über die weitere Verdünnung von HNO_3, von $N = 1078$ weiter verdünnt.

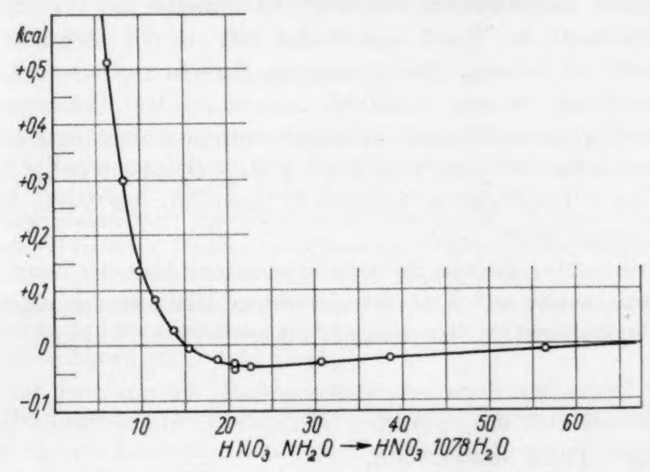


Fig. 1. Verdünnungswärme HNO_3 (4·49—65) $H_2O \rightarrow 1078$ H_2O bei 19·8° C.

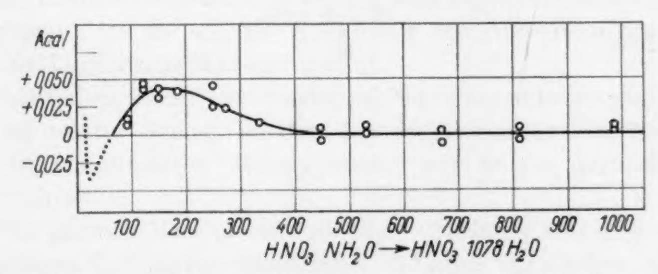


Fig. 2. Verdünnungswärme HNO_3 (65—1000 H_2O) $\rightarrow 1078$ H_2O bei 19·8° C.

Man sieht, dass mit 25 Thermoelementen und der Empfindlichkeit unseres Galvanometers von $N = 450$ H_2O an keine Verdünnungswärme mehr nachzuweisen ist. Die Ergebnisse sind in Fig. 1 bis $N = 65$ und in Fig. 2 bis $N = 1000$ graphisch dargestellt. Die Verdünnungswärme wird bei $N = 15$ und $N = 67$ und ab $N = 450$ Null. Es überlagern sich also mehrere Vorgänge mit verschiedenen Vorzeichen (Umwandlung der Pseudosäure in die wahre Säure, Dissoziation der wahren Säure, Hydratation der Ionen). Eine quantitative

Ausdeutung scheint uns verfrüht, ehe nicht durch genauere Messung festgestellt ist, wie die Verhältnisse in noch verdünnteren Lösungen liegen.

Bei der Kleinheit der Verdünnungswärme kann man für die praktische Bombencalorimetrie ohne weiteres mit der Zahl $+14{\cdot}8_5$ cal pro Millimol Salpetersäure rechnen und braucht die verschiedenen Konzentrationen an Wand und Deckel bzw. in der „sentina" nicht in Betracht zu ziehen. Bei genauester Berechnung schwanken die Bildungswärmen in dem praktisch vorkommenden Konzentrationsbereich zwischen 14·80 und 14·88 cal, während die Mittelzahl um 0·07 cal unsicher ist. Löst man 3·571 g Na_2CO_3 oder 9·641 g Na_2CO_3 10 H_2O zu 1 Liter auf, so entspricht innerhalb der Versuchsfehler 1 cm³ Lösung genau 1 cal.

Der im ersten Bericht der ständigen internationalen Kommission für Thermochemie auf S. 17 der deutschen Übersetzung angegebene Wert von 14·55 cal/15° ist dementsprechend zu berichtigen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die uns auch bei dieser Arbeit unterstützt hat, möchten wir auch an dieser Stelle unseren aufrichtigen Dank aussprechen.

Braunschweig, Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.

12. Juli 1935.

Über eine Methode zur Messung von Lichtabsorption bei kleiner Lichtintensität und kurzer Einstellzeit.

Von

Manfred v. Ardenne und **Erwin Haas.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 7. 35.)

Über eine Anordnung wird berichtet, die Lichtintensitäten von $7 \cdot 10^{-11}$ cal/sec bei ± 1 % Messgenauigkeit und einer Einstellzeit von 1 Sekunde zu messen gestattet. Benutzt wird eine Photozelle, deren Ströme an einem sehr grossen ($> 10^8$ Ohm) Ankopplungswiderstand Spannungsabfälle hervorrufen, die über einen nachgeschalteten Verstärker (Spannungsverstärkung $> 10^6$) normale Zeigermessinstrumente betätigen. Durch Einführung einer Trägerfrequenz (etwa 20 Hertz), die durch periodische Unterbrechung des Lichtstromes erzeugt wird, kann ein Wechselstromverstärker zur Anwendung kommen, der auch bei den notwendigen hohen Verstärkungsziffern völlig stabil bleibt.

Die Pigmente der Sauerstoffübertragung liegen in lebenden Zellen nur in kleiner Konzentration vor. Zur Messung ihrer Lichtabsorption sind daher dichte Bakteriensuspensionen erforderlich. Infolge der grossen Lichtverluste durch Streuung und allgemeine Absorption der Zellsubstanz ist die an der Rückwand des Absorptionstroges austretende Lichtmenge äusserst gering.

Ausserdem erfolgt die Änderung der Fermentabsorption in der Atmung relativ schnell, so dass für reaktionskinetische Messungen eine hochempfindliche Messapparatur mit kurzer Einstellzeit erforderlich ist.

Wir glauben, dass dieses Problem — Messung sehr kleiner Lichtintensitäten bei kurzer Einstellzeit — auch für andere Aufgaben interessiert und beschreiben im folgenden eine Apparatur, die den erwähnten Anforderungen entspricht.

Methode.

Das bekannte Verfahren mit Photozelle und Elektrometer erwies sich für Arbeiten in der oben angedeuteten Richtung als ungeeignet wegen viel zu langer Einstellzeiten. Die Kombination der Photozelle mit einem Gleichstromverstärker wurde wieder aufgegeben, weil bei der verlangten hohen Empfindlichkeit die erforderlichen Verstärkungsgrade nicht mit ausreichender Stabilität zu verwirklichen waren.

Bei der von uns benutzten Apparatur werden die Verstärkungsschwierigkeiten durch Einführung einer Trägerfrequenz[1]) weitgehend ausgeschaltet. Durch die bekannte Methode der Trägerfrequenz wird es möglich, die sehr viel weniger störanfälligen Wechselstromverstärker anzuwenden. Betriebssichere Wechselstromverstärker mit extrem hohen Verstärkungsgraden sind für die Aufgaben der Fernsehsendetechnik von einem von uns entwickelt worden und konnten mit geringen Änderungen für die vorliegende Aufgabe nutzbringend eingesetzt werden.

Unter den verschiedenen Möglichkeiten zur Einführung der Trägerfrequenz wurde diejenige ausgewählt, bei der eine periodische Unterbrechung des auf die Photozelle fallenden Lichtes eintritt. Unsere Methode hat eine gewisse Ähnlichkeit mit einer etwa gleichzeitig[2]) mit uns entwickelten Photometeranordnung[3]). Jedoch wurde von uns eine etwa 350fach grössere Empfindlichkeit erzielt.

Beschreibung der gewählten Anordnung.

Das Licht einer Wolfram-Fadenlampe (10 A, 11 Volt) wurde durch einen Monochromator, Öffnung 1:8'5, zerlegt und der Absorptionstrog mit den Bakterien monochromatisch bestrahlt. An einer Stelle des Strahlenganges wurde ein rotierender Lichtunterbrecher *E* eingeschaltet, auf den wir noch zurückkommen werden. Die gesamte benutzte Anordnung ist schematisch in Fig. 1 dargestellt. Unmittelbar hinter dem Absorptionstrog befindet sich die völlig abgeschirmte und vom Hauptverstärker getrennte Photozelle mit der ersten Verstärkerstufe. Die konstruktive Trennung der Eingangsstufe vom Hauptverstärker geschah mit Rücksicht auf die hierdurch gegebene grössere Beweglichkeit. Die Trennung hat sich auch insofern gut bewährt, als es durch sie leicht möglich war, eine Anpassung auch des elektrischen Teiles an die Messaufgabe durchzuführen. Die im Anodenkreis der ersten Verstärkerstufe bei Belichtung der Photozelle entstehende Wechselspannung wird in einem fünfstufigen Niederfrequenzverstärker auf ausreichende Amplitude gebracht. Die beiden letzten Stufen wurden aus dem Lichtnetz getrieben, während die vier Vorstufen im Interesse eines möglichst

[1]) Schröter, F., Handbuch der Bildtelegraphie und des Fernsehens. Berlin: Julius Springer 1932. S. 292. [2]) Die vorliegende Arbeit wurde im Frühjahr 1934 ausgeführt. [3]) Brauer, G., Ein lichtelektrische Photometer für reaktionskinetische Messungen. Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 71 bis 80.

niedrigen Störpegels aus Batterien gespeist wurden. Die Endstufe ist etwas kräftiger gehalten, um mit üblichen technischen Wechselstrominstrumenten auszukommen. Die Messung der Ausgangs-

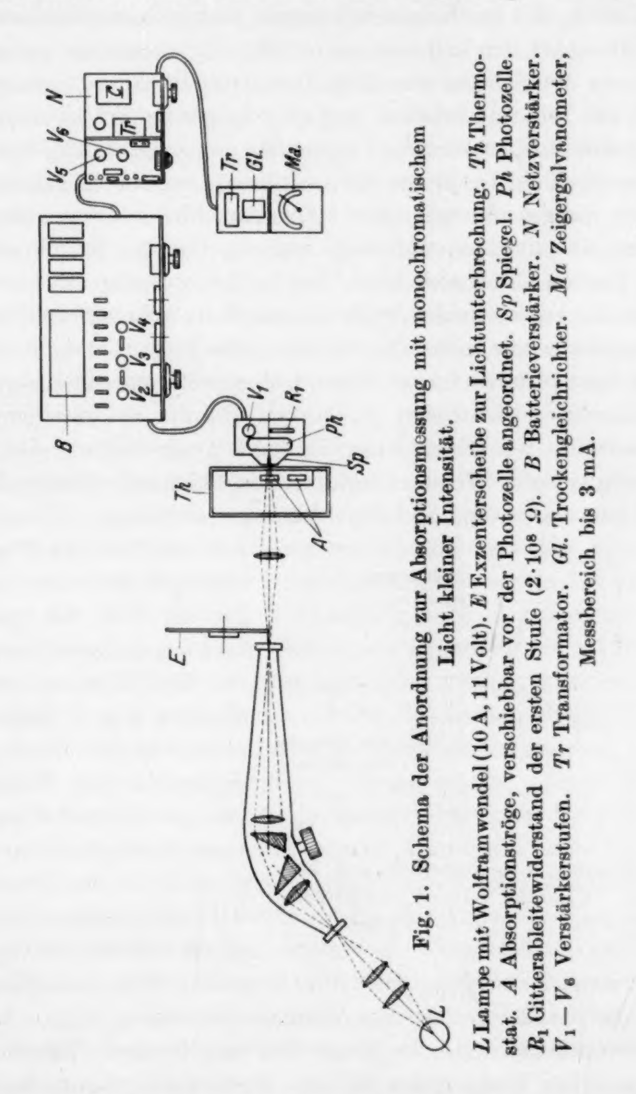


Fig. 1. Schema der Anordnung zur Absorptionsmessung mit monochromatischem Licht kleiner Intensität.

L Lampe mit Wolframwendel (10 A, 11 Volt). *E* Exzenterscheibe zur Lichtunterbrechung. *Th* Thermostat. *A* Absorptionströge, verschiebbar vor der Photozelle angeordnet. *Sp* Spiegel. *Ph* Photozelle. R_1 Gitterableitewiderstand der ersten Stufe ($2 \cdot 10^8\ \Omega$). *B* Batterieverstärker. *N* Netzverstärker. $V_1 - V_6$ Verstärkerstufen. *Tr* Transformator. *Gl.* Trockengleichrichter. *Ma* Zeigergalvanometer, Messbereich bis 3 mA.

amplitude erfolgt durch das Milliamperemeter (*Ma* in Fig. 1) nach Herabtransformation der Spannung durch den Transformator (*Tr*) sowie Gleichrichtung durch den Trockengleichrichter (*Gl*).

Dimensionierung.

Die Lichtunterbrechung erfolgt unmittelbar hinter dem Austrittsspalt des Monochromators durch eine exzentrisch rotierende Kreisscheibe, die im Interesse ruhigen Laufes ausgewuchtet wurde. Durch diese Art der Lichtunterbrechung ergibt sich bei sinngemässer Anordnung der Scheibe vor dem Austrittsspalt ein gut sinusförmiger Verlauf der Lichtmodulation und eine langsame Trägerfrequenz (bei unseren Arbeiten 23 Hertz). Gegenüber den sonst häufig zur Anwendung kommenden Scheiben mit mehreren Löchern hat diese Anordnung den weiteren Vorteil, dass keine Verschiedenheiten aufeinanderfolgender Amplituden entstehen können, die bei Mehrlochscheiben infolge kleiner Unterschiede in der Lochanordnung fast immer gegeben sind. Dieser Fehler ist besonders dann sehr störend, wenn die Spannungsmessung nicht durch ein gedämpftes Anzeigeinstrument, sondern beispielsweise trägheitslos durch eine Braunsche Röhre erfolgt.

Von ausserordentlicher Bedeutung für die Empfindlichkeit der Apparatur ist die Dimensionierung und Ausgestaltung der Einheit Photozelle — erste Verstärkerstufe. Als Photozelle diente die Cäso-Press-Riesenzelle von Pressler, Leipzig, mit Argonfüllung, deren lichtempfindliche Fläche ausreichend gross ist, um einen grossen Teil des gestreuten Lichtes aufzunehmen.

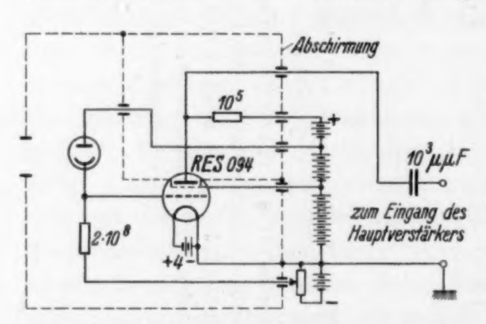


Fig. 2. Schaltung von Photozelle und Eingangsstufe. $E_a = 200$ Volt, $E_s = 110$ Volt, $E_s = 70$ Volt, $E_g = -1{\cdot}5$ Volt.

Die Zelle ist, wie das Schema Fig. 2 zeigt, galvanisch mit der Eingangsröhre gekoppelt. Die Empfindlichkeit der Apparatur hängt fast ausschliesslich davon ab, welchen Wert der Photozellen-Ableitungswiderstand dynamisch besitzt. Es ist grosse Sorgfalt darauf zu legen, dass alle Ohmschen oder auch Blindwiderstände, die parallel zu den Koppelungswiderständen liegen, möglichst hohe Werte aufweisen. Je höher der resultierende Kombinationswiderstand des Eingangskreises ist, desto höher kann der Photozellen-Ankoppelungswiderstand gewählt werden, und zwar soll der letztere im Interesse definierter Empfindlichkeit grundsätzlich kleiner sein als der Kombinationswiderstand der übrigen parallel liegenden

Widerstände. Experimentell kann man sich leicht davon überzeugen, ob diese Bedingung erfüllt ist, indem der Wert des OHMschen Koppelungswiderstandes verändert wird. Der Widerstand darf so lange gesteigert werden, als die Ausgangswechselspannung linear mit seiner Vergrösserung zunimmt. Als Widerstände, die die Höhe des Ankoppelungswiderstandes begrenzen, sind zu erwähnen: 1. der Isolationswiderstand vom Gitterkreis gegen Kathode, 2. der durch die Kapazität Gitterkreis gegen Kathode gebildete Blindwiderstand, 3. der dynamisch infolge der Rückwirkung über die Teilkapazität Gitteranode gegebene scheinbare Rückwirkungswiderstand, der bei der getroffenen Schaltung aus einer OHMschen und einer kapazitiven Komponente bestehen kann. Unter den verschiedenen zu beobachtenden Widerständen ist besonders der Rückwirkungswiderstand[1]) schädlich. Auch schon bei dem niedrigen Wert der von uns benutzten Trägerfrequenz ist der Rückwirkungswiderstand, wenn normale Eingitterröhren benutzt werden, so niedrig, dass selbst bei Auswahl solcher Röhrentypen, die geringe Gitteranodenkapazität aufweisen, nur Photozellen-Ankoppelungswiderstände von 10^7 Ohm angewendet werden können. In der Erkenntnis der hohen Bedeutung der Rückwirkungswiderstände für die Gesamtempfindlichkeit der Apparatur wurde in der ersten Stufe eine Schirmgitterröhre verwendet und der Anodenkreis dieser Röhre zur Vermeidung auch der äusseren Teilkapazitäten völlig gegen den Gitterkreis abgeschirmt. Auf diese Weise gelang es, den Rückwirkungswiderstand so weit heraufzusetzen, dass er nicht mehr störte. Nunmehr war die Empfindlichkeit praktisch durch die Grösse des Blindwiderstandes der statischen Gitterkreiskapazität gegen Erde bedingt. Diese wurde, soweit bei der Grösse der Photozelle möglich, durch Anwendung kurzer Verbindungsleitungen und möglichst kapazitätsarmer Anordnung aller mit dem Gitter verbundenen Schaltungsteile möglichst niedrig gehalten. Bei der Trägerfrequenz von 23 Hertz durfte der OHMsche Photozellen-Ableitungswiderstand auf den sonst bei Wechselstromverstärkern ungewöhnlich hohen Wert von $2 \cdot 10^8$ Ohm gebracht werden.

Zur Einstellung des günstigsten Arbeitspunktes der ersten Stufe diente der gezeichnete Potentiometerwiderstand. Bei der Wahl der Photozellenspannung besteht ein deutliches Optimum. Bei zunehmen-

---

[1]) Eine genaue Berechnung über die Grösse dieses Widerstandes befindet sich bei M. v. ARDENNE und W. STOFF: Die Berechnung der Scheinkapazität bei Widerstandsverstärkern. Z. Hochfrequenztechn. **30** (1927) 86.

der Spannung steigt die Empfindlichkeit, doch nehmen schliesslich die Schwankungserscheinungen durch die ungleichmässige Ionisierung schneller zu als die Empfindlichkeit.

Neben dem durch die Photozelle bewirkten Schwankungsanteil besteht ein unvermeidlicher Schwankungsanteil, der durch die erste Verstärkerstufe hervorgerufen wird. Dieser Störpegel, bedingt durch Schwankungen der Emissionszentren auf der Kathode und durch die statistischen Schwankungen der Elektronenemission, entspricht einer Wechselspannung von etwa 10^{-6} Volt am Eingangsgitter. Um mit guter Genauigkeit zu messen, muss der durch den Photostrom an dem Widerstand von $2 \cdot 10^8$ Ohm hervorgerufene Spannungsabfall mindestens 10^{-5} bis 10^{-4} Volt sein. Aufgabe des nachgeschalteten fünfstufigen Verstärkers ist es, diese Spannung auf eine gut messbare Amplitude zu bringen. Wird beispielsweise von einer Eingangsspannung von 10^{-5} Volt verlangt, ein Wechselstrominstrument mit dem Messbereich von 100 Volt durchzusteuern, so ist 10^7fache Spannungsverstärkung notwendig. Diese Verstärkung wurde mit guter Konstanz durch die Reihenschaltung der hier beschriebenen Eingangsstufe mit zwei früher besprochenen Verstärkeranordnungen[1]) erzielt.

Im Interesse hoher Empfindlichkeit und Messgenauigkeit ist durch geeignete Photozellenspannung, Gittervorspannung der ersten Stufe und günstige Ausgestaltung der optischen Verhältnisse ein möglichst grosser Wert des Quotienten $\frac{\text{Messspannung}}{\text{Störspannung}}$ anzustreben. Mit Rücksicht auf Maximalempfindlichkeit der Anlage wurde davon abgesehen, im Photozellenkreis eine Widerstand-Kondensatorkombination einzufügen. Daher ist stärkeres Streulicht zu vermeiden, da sonst der Arbeitspunkt der ersten Stufe verschoben wird. Die Erfüllung dieser Forderung ist auch insofern vorteilhaft, als die Vorbelichtung der Zelle durch kontinuierliches Licht eine Zunahme des Photozellenstörpegels zur Folge hätte[2]).

Um den Störanteil durch den Mikrophoneffekt unter den besprochenen Pegel herabzusetzen, wurde der Verstärker mechanisch getrennt von der rotierenden Unterbrecherscheibe montiert.

---

[1]) v. Ardenne, M., Die Kathodenstrahlröhre. Schaltung Abb. 160 in Kombination mit Schaltung Abb. 154. Berlin: Julius Springer 1933. [2]) Eine ausführliche Untersuchung der Schwankungserscheinungen einer Photozellenstufe findet sich bei F. v. Orban, Schroteffekt und Wärmegeräusch im Photozellenverstärker. Z. techn. Physik **13** (1932) H. 9; **14** (1933) H. 4.

Empfindlichkeit der Methode.

Die beschriebene Apparatur wurde bolometrisch geeicht. Die Quecksilberlinie λ 578 wurde isoliert und absolut gemessen[1]). Intensität $= 4{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$ cal/sec. Dieses Licht wurde durch zwischengeschaltete Rauchgläser 1:640000 geschwächt und gab dann, mit der beschriebenen Apparatur gemessen, den Vollausschlag des Milliamperemeters von 100 Skalenteilen.

Die absolute Empfindlichkeit ist: $7 \cdot 10^{-11}$ cal/sec — bei $\pm 1\%$ Messgenauigkeit.

Diese Empfindlichkeit ist ausreichend, um mit einem Spektralbezirk von 580 bis 585 mμ (isoliert aus dem Kontinuum einer Wolframlampe) nach Schwächung durch 1 cm 50 Volumproz. Bäckerhefe, noch 100 Skalenteile Ausschlag zu erzielen. Die Einstellzeit hatte den durch die Trägheit des Anzeigeinstrumentes bedingten Wert von etwa 1 Sekunde.

---

[1]) Warburg, O. und Negelein, E., Z. physik. Chem. **106** (1923) 191, insbesondere 215.

Stabilität der Silberjodidsole.

Von

Georg N. Gorochowsky und J. R. Protass.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 7. 35.)

Es wurde die Intensität des von Silberjodidsolen gestreuten Lichtes untersucht, bei Konzentrationen der dispersen Phase von $5-10^{-3}$ m bis $5-10^{-5}$ m AgJ, und es wurden daraus gewisse Schlüsse über die Stabilität der genannten Sole gezogen. Es wurde der Zusammenhang der Stabilität mit der Konzentration des überschüssigen Ions untersucht; als dieses wurde stets das eine der Ionen des Kristallgitters genommen (Ag^+ bzw. J^-). Die Lage des isoelektrischen Punktes der Sole ($6 \cdot 10^{-5}-3 \cdot 10^{-6}$ m des überschüssigen Silbers) bzw. die Lagen der Stabilitätsmaxima, welche beiderseits des isoelektrischen Punktes auftreten ($3-10^{-3}$ bis $3 \cdot 10^{-4}$ m Ag^+ und $2 \cdot 10^{-3}-1 \cdot 10^{-3}$ m J^-), wurden festgestellt. Ferner wurde der Einfluss von Elektrolyten mit Kationen verschiedener Valenz (dieselben genügten nicht der Regel von Paneth-Fajans) auf die Stabilität von Solen mit überschüssigen Mengen von Jod- oder Silberionen untersucht. Es wurden gleichzeitig die ζ-Potentiale gemessen. Das Th^{4+}-Ion zeigte die Fähigkeit, dem AgJ positive Ladung zu erteilen.

Die gefundenen Tatsachen werden vom Adsorptionsstandpunkt erklärt.

§ 1. Einleitung.

Unter den verschiedenen Objekten, welche in der Kolloidchemie zur wiederholten und systematischen Untersuchung kommen, gebührt den Silberhalogeniden eine besondere Stelle. Silberhalogenide haben in kolloidalen Lösungen gut ausgeprägte kristallinische Struktur, wobei das Kristallgitter aus Ionen, gerade so, wie dasjenige des Chlornatriums, besteht. Als Komponenten, aus welchen Silberhalogenid ausgeschieden wird, erscheinen starke Elektrolyte $AgNO_3$ und $KHal$, so dass wir hier mit einer reinen Ionenreaktion zwischen Ag^+ und Hal^- zu tun haben. Adsorptionserscheinungen, welche auftreten, wenn die Reaktionskomponenten in nichtäquivalenten Mengen genommen werden ($AgNO_3$ bzw. $KHal$ im Überschuss) oder wenn in der Lösung ein fremder starker Elektrolyt anwesend ist, betreffen ebenfalls Ionen. Darum muss die Erforschung der Eigenschaften der Silberhalogenide besonders viel Auskünfte geben über die Struktur der elektrischen Doppelschicht, über den Zusammenhang zwischen den kristallinischen bzw. den kolloidalen Eigenschaften usw.

Der Kolloidchemie der Silberhalogenide sind mehrere Untersuchungen gewidmet. Unter denselben stehen an erster Stelle die umfangreichen Untersuchungen von LOTTERMOSER und Mitarbeitern, diejenige von den Laboratorien von FAJANS bzw. von KRUYT. Wie die genannten, so haben auch andere Forscher eingehend eine der hervorragendsten Eigenschaften der Kolloide, namentlich deren Stabilität, untersucht. Dabei wurden folgende Tatsachen festgestellt. Solen, welche Silberionen im Überschuss enthalten, kommt geringere Stabilität zu als denjenigen, die Halogenionen in Überschuss aufweisen, was man einer geringeren Adsorptionsfähigkeit der Silberionen, verglichen mit derjenigen der Halogenionen, zuzuschreiben pflegt. Wächst der Überschuss der Halogen- bzw. der Silberionen, so gelangt man zu einem gewissen Stabilitätsmaximum. Die einen Verfasser bringen diese Erscheinung mit wachsender Adsorption der überschüssigen Ionen bzw. mit der wachsenden Teilchenladung in Zusammenhang; die anderen schreiben sie einer Verminderung der Löslichkeit des Silberhalogenids zu, bzw. einer Verminderung der Umkristallisierungsgeschwindigkeit der kleineren Kriställchen von *AgHal* in grössere.

Wir haben die Stabilität von Solen mit verschiedenen Konzentrationen der dispergierten Phase bzw. mit sehr verschiedenen Konzentrationen der überschüssigen Silber- bzw. Halogenionen untersucht. Es wurden insbesondere Sole mit sehr geringen Ionenüberschüssen studiert (10^{-4} bis 10^{-6} m), was uns die Auffindung eines Stabilitätsminimums ermöglichen musste. Ferner untersuchten wir den Einfluss von Kationen von verschiedener Valenz, wobei wir Ionen wählten, welche der Regel von PANETH-FAJANS nicht genügten.

Unter den Silberhalogeniden wählten wir das Jodid, wegen seiner minimalen Löslichkeit, die es zum Studium der Adsorption am geeignetsten erscheinen lässt.

§ 2. Experimentelles.

Als Mass der Stabilität der Sole wurde die Veränderung der relativen mittleren Abmessungen der Teilchen gewählt; die letzteren wurden durch die Intensität des vom Sol gestreuten Lichtes gekennzeichnet, d. h. durch seine Trübheit. Media mit sehr geringen Teilchen gehorchen dem Gesetz von RAYLEIGH, demgemäss die Intensität des gestreuten Lichtes bei gegebener Konzentration der dispersen Phase dem mittleren Volumen der Teilchen proportional und der

vierten Potenz der Wellenlänge umgekehrt proportional wächst. Die Teilchen des AgJ-Sols haben zwar ultramikroskopische, aber doch zu grosse Abmessungen, um ins Gebiet der Gültigkeit des Gesetzes von RAYLEIGH zu fallen; das folgt daraus, dass das von ihnen gestreute Licht weiss erscheint, was auf ein anderes Streuungsgesetz als das RAYLEIGHsche hinweist; es bleibt aber auch hier die Intensität des gestreuten Lichtes eine wachsende Funktion der Teilchenabmessungen[1]).

Das Sol wurde in ein planparalleles Gefäss hineingebracht; mittels eines MARTENSschen Polarisationsphotometers wurde die Lichtintensität ermittelt, welche senkrecht zum einfallenden Lichtbündel gestreut wurde. Um den Einfluss der Absorption zu vermindern, welche das abgelenkte Licht durch das Medium erleiden konnte, wurde die Messung in unmittelbarer Nachbarschaft von der Vorderwand des Gefässes durchgeführt. Als Vergleichsfläche diente eine berusste Platte von Magnesiumoxyd, die von derselben Lichtquelle wie das obengenannte Gefäss beleuchtet wurde.

Die Sole wurden bei gelber Beleuchtung in besonderen Gläsern mit eingeschliffenen Stopfen hergestellt. Die Mischung der Lösungen geschah in der Weise, dass der überschüssige Elektrolyt im Voraus eingegossen wurde, wonach er bis 15 cm^3 mit Wasser verdünnt wurde; der zweite Elektrolyt wurde mittels einer Pipette (5 cm^3) im Laufe von 1·5 Sekunden eingegossen; darauf wurde das Sol 30 Sekunden lang geschüttelt. Zur Herstellung der Sole diente dreimal destilliertes Wasser; die letzte Destillation geschah in einem Quarzkühler.

Für eine Zahl typischer Sole wurde die Abhängigkeit der Trübheit von der Lebensdauer des Sols gemessen, und es wurden die Änderungsgeschwindigkeiten der Trübheit ($dI/d \log t$) berechnet; dieselben könnten die Kinetik der Abmessungsveränderlichkeit der Solteilchen, d. h. die Stabilität des Sols zahlenmässig charakterisieren. Es zeigte sich, dass bei Solen einer gegebenen Konzentration von AgJ und bei verschiedenen Konzentrationen des überschüssigen Ions die Trübheit im Intervalle der Lebensdauer von 10 bis 60 Minuten in demselben Sinne sich ändert, wie die obengenannte Grösse $dI/d \log t$, obgleich hier von einer einfachen Proportionalität keine Rede sein

[1]) Die Theorie weist eine Möglichkeit eines Streuungsmaximums bei noch grösserem Teilchendurchmesser auf, aber so grosse Teilchen kommen in kolloidalen Lösungen überhaupt nicht vor.

kann. Es konnte somit die etwas umständliche Bestimmung der Änderungsgeschwindigkeit der Trübheit des Sols durch eine einzige Messung der letzten ersetzt werden. Da bei geringerer Stabilität die Sole, insbesondere die konzentrierten, recht schnell koagulieren, so wählten wir als Mass der (Un-)Stabilität, die Trübheit eines zehnminutigen Sols. Die Tabellen 1 bis 3 könnten als Beispiel dienen, wieweit die erwähnte Parallelität zwischen der Änderungsgeschwindigkeit der Trübheit und der Grösse der zehnminutigen Trübheit geht.

Tabelle 1.
Positive Sole AgJ $M/400$.

pAg	$I_{10'}$	$dI/d \log t$
1·5	1·00	0·48
3·0	0·35	0·23
4·0	0·61	0·37

Tabelle 2.
Negative Sole AgJ $M/400$.

pAg	$I_{10'}$	$dI/d \log t$
1·5	0·57	0·63
3·0	0·31	0·055
4·0	0·34	0·060

Tabelle 3. Positive Sole AgJ $M/4000$.

pAg	$I_{10'}$	$dI/d \log t$
1·5	0·172	0·37
2·5	0·022	0·14
4·0	0·047	0·21

Da die Sole meist nicht ganz zureichend reproduzierbar hergestellt werden konnten, wurden stets drei oder vier Sole gleicher Beschaffenheit hergestellt und es wurde der Mittelwert ihrer Trübheiten berechnet. Bei solcher Versuchsmethodik wurde die Versuchsgenauigkeit bis auf 10 bis 12 % gebracht.

§ 3. Die Stabilität der Sole von AgJ in Anwesenheit von Eigenionen.

Es wurde die Stabilität von Solen mit AgJ-Gehalt $M/20000$, $M/4000$, $M/800$, $M/400$ und $M/200$ gemessen. Bei geringerer Konzentration von AgJ werden Sole von verschwindend kleiner Trübheit erzielt; wuchs hingegen die Konzentration über $M/200$, so wurde eine Koagulation in hohem Masse beschleunigt. Die Sole wurden bei Überschuss an Silberionen sowie an Jodionen studiert. Die maximale Konzentration des überschüssigen Elektrolyten betrug $1 \cdot 10^{-1}$ m; bei grösseren Konzentrationen konnte man eine Lösung der dispergierten Phase mit entsprechender Komplexbildung beobachten. Die kleinstmögliche Ionenkonzentration war $1 \cdot 10^{-6}$ m für verdünnte, bzw. $1 \cdot 10^{-4}$ m für konzentrierte Sole. Eine Ausdehnung der Beobachtungen zu noch geringeren Konzentrationen des überschüssigen

Elektrolyten wurde durch die Genauigkeitsgrenze volumetrischer Messungen verhindert.

Die Messungsbefunde werden auf Fig. 1 wiedergegeben. Es sind auf der Abszissenachse die negativen Logarithmen der Konzentrationen des überschüssigen Ions abgetragen; dieselben sind eigentlich Berechnungswerte, welche eine eintretende Adsorption vernachlässigen; sie werden konventionsweise pAg und pJ genannt. Auf der Ordinatenachse sind die relativen Intensitäten des zerstreuten Lichtes eingetragen; einer Zunahme dieser Grössen entspricht ein Abfall der Stabilität.

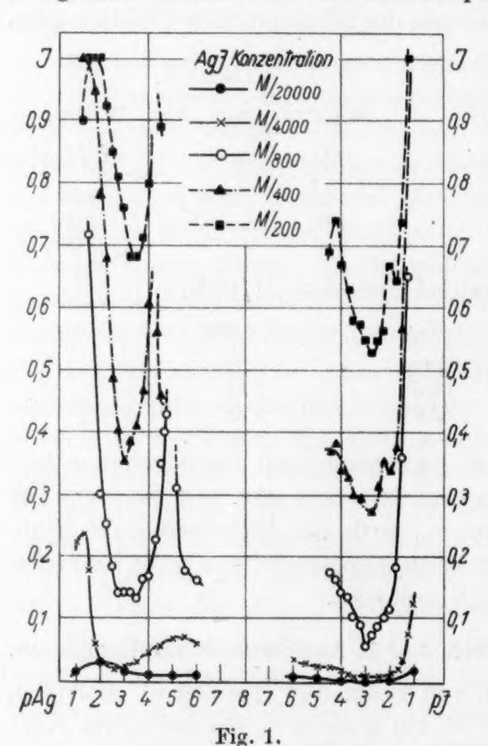


Fig. 1.

Werden die Trübheiten 5 Stunden nach der Solbereitung gemessen, so sind die Kurven denen der Fig. 1 völlig analog, nur dass sie viel höher liegen.

Wie aus der Fig. 1 ersichtlich, fällt der Punkt der minimalen Stabilität der Sole ins Gebiet des überschüssigen Ag^{+}. Wächst die Konzentration der dispersen Phase, so wandert das Stabilitätsminimum (meist von einer momentanen Koagulation gefolgt) von $pAg = 5{\cdot}5$ (bei $M/4000$ AgJ) bis zu $pAg = 4{\cdot}25$ (bei $M/200$ AgJ). Dass der Punkt der minimalen Stabilität ins Gebiet überschüssiger Silberionen fällt, steht in vollem Einklang mit den Resultaten elektrokinetischer Versuche von Kruyt und van der Willigen[1]), von Lange und Crane[2]), von Basinski[3]) und von einem von uns[4]), die auch den

[1]) Kruyt, H. R. und van der Willigen, P. C., Z. physik. Chem. (A) **139** (1928) 53 bis 63. [2]) Lange, E. und Crane, P. W., Z. physik. Chem. (A) **144** (1929) 225 bis 248. [3]) Basinski, A., Kolloid-Beih. **36** (1932) 257 bis 349. [4]) Gorochowsky, G. N., J. physic. Chem. **39** (1935) 465 bis 475.

isoelektrischen Punkt von *AgJ* in demselben Gebiet finden. Die Verschiebung des Punktes der minimalen Stabilität bei Konzentrationsänderung der dispersen Phase kann dadurch erklärt werden, dass dabei auch die Menge der aus der Lösung hinausgezogenen überschüssigen Ionen wächst; infolgedessen wird die effektive Konzentration des überschüssigen Ions im Vergleich mit der bei der Bereitung der Lösung genommenen beträchtlich vermindert.

Elektrophoretische Messungen des ζ-Potentials, welche nach der ultramikroskopischen Methode durchgeführt wurden[1]) zeigten, dass Sole mit gereingeren Konzentrationen von *AgJ* sich schwerer positiv laden, als konzentrierte; später konnten wir dieses Resultat auch nach der Methode der Grenzewanderung (nach KRUYT) durchaus bestätigen. Entsprechend wird bei wachsender Konzentration der dispersen Phase der isoelektrische Punkt in Richtung des Äquivalenzpunktes verschoben. Für das Sol $M/4000$ *AgJ* liegt der isoelektrische Punkt näherungsweise bei $pAg = 4{\cdot}5$, während bei dem Sol $M/400$ *AgJ* wir ihn schon bei $pAg = 5{\cdot}2$ finden. Das stellt eine gewisse Diskrepanz dar zwischen den Ergebnissen der beiden Methoden, der direkten und der indirekten, der Bestimmung des isoelektrischen Punktes.

Entfernt man sich von dem Punkte der minimalen Stabilität, so wächst die letztere, bis sie ein Maximum (minimale Trübheit!) im Gebiete der überschüssigen Silberionen bei $pAg = 2{\cdot}5$ bis $3{\cdot}25$ erreicht; dasselbe geschieht auch im Gebiete der überschüssigen Jodionen, bei $pJ = 2{\cdot}75$ bis $3{\cdot}0$ (in Abhängigkeit von der Konzentration von *AgJ*). Bei grösseren Konzentrationen des Elektrolyten fängt die Stabilität wieder zu fallen an. Die Lage der maximalen Stabilität fällt zusammen mit den Ergebnissen von BASINSKI[2]) bzw. von KRUYT und VERWEY[3]), betreffend das Sol $M/100$ *AgJ* sowie mit denen von SCHNELLER[4]), betreffend das Sol $M/1000$ *AgJ*.

Was die Grösse der minimalen Trübheiten in beiden Gebieten betrifft, so scheinen sie eine lineare Funktion der Konzentration der dispersen Phase darzustellen (Fig. 2).

Das Gebiet der minimalen Stabilität scheint einer minimalen Adsorption der Ionen Ag^+ und J^- bzw. niedrigen Werten des ζ-Potentials zu entsprechen. Wenn die Konzentration des überschüssigen Ions wächst, so wächst auch die Adsorption desselben,

---

[1]) GOROCHOWSKY, G., loc. cit. [2]) BASINSKI, A., loc. cit. [3]) VERWEY, E. J. W. und KRUYT, H. R., Z. physik. Chem. (A) **167** (1933) 137 bis 148. [4]) SCHNELLER, H., Kolloid-Z. **71** (1935) 180 bis 184.

sowie die Grösse des ζ-Potentials. Die Punkte der maximalen Stabilität entsprechen einer Sättigung der inneren Belegung der elektrischen Doppelschicht durch die Ionen Ag^+ bzw. J^-. Ein weiteres Anwachsen der Konzentration des überschüssigen Elektrolyten könnte nicht mehr die innere Belegung ändern, dürfte aber wohl zu einer Verdichtung der diffusen Belegung der Doppelschicht durch die Gegenionen NO_3^- bzw. K^+ führen. Dabei sollte das ζ-Potential und infolgedessen auch die Stabilität fallen.

Elektrophoretische Messungen haben in der Tat gezeigt, dass die Wanderungsgeschwindigkeit von den Punkten der minimalen Stabilität ab bis zu denjenigen der maximalen Stabilität zunimmt, was einem Anwachsen des absoluten Wertes des elektrokinetischen Potentials entspricht. Ein weiterer Abfall der Stabilität bei wachsender

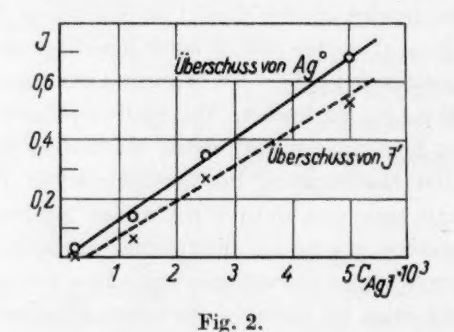


Fig. 2.

Konzentration wird von keinem Abfall der elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeit begleitet. Der Gedanke liegt nahe, dass dieser Umstand dadurch verursacht wird, dass bei höheren Konzentrationen des Elektrolyten in der Lösung die genannten Geschwindigkeiten der Grösse des ζ-Potentials nicht mehr proportional ausfallen. Dafür könnte die Änderung der Dielektrizitätskonstante der Lösung verantwortlich sein, welche wir in der Gleichung von Debye und Hückel als wirklich konstant angenommen haben.

Aus den Fig. 1 und 2 ist ersichtlich, dass die Stabilität aller positiven Sole unter derjenigen der entsprechenden negativen liegt. Diese Erscheinung dürfte nicht nur durch die geringere Adsorptionsfähigkeit der Ag^+, sondern auch durch die entladende Wirkung der negativ geladenen Glaswände des Gefässes ihre Erklärung finden. Es wird tatsächlich auf den Wänden von Gefässen, die ein positiv geladenes Sol enthalten, eine beträchtliche Fällung von AgJ beobachtet.

§ 4. Die Stabilität der Sole von AgJ in Anwesenheit fremder Ionen.

Von den Kationen wählten wir ein- bzw. zwei-, drei- und vierwertige Ionen, welche der Paneth-Fajansschen Regel nicht gehorchen, d. h. welche mit den Gitterkomponenten keine unlöslichen Verbindungen bilden; es kamen K^+, Ba^{2+}, Al^{3+} und Th^{4+} zur Verwendung. Als Anion diente in allen zugesetzten Elektrolyten NO_3^-. In dieser Weise wurde kein neues Ion eingeführt und dessen Einfluss auf ein Minimum gebracht. Für diese Versuche wurden Sole mit solchem Gehalt des überschüssigen Eigenions genommen, welcher dem Punkte der maximalen Stabilität entsprach; es würde demgemäss die innere Belegung der elektrischen Doppelschicht völlig gesättigt sein, wenn das Sol „rein" wäre. Der überschüssige Elektrolyt wurde vor der Bildung der dispersen Phase in die Lösung eingeführt.

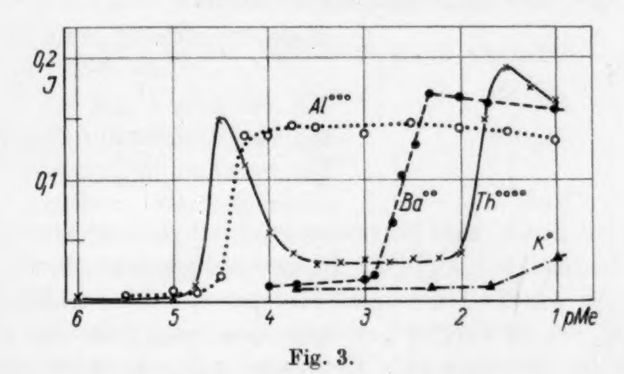


Fig. 3.

Auf der Fig. 3 sind die Messungsresultate der Stabilität des Sols $M/4000$ AgJ angeführt; der entsprechende Überschuss von Jodionen ergab $pJ = 2{\cdot}5$. Auf der Abszissenachse sind die negativen Logarithmen der Äquivalenzkonzentration des zugesetzten Ions abgetragen (pK, pBa, pAl und pTh), auf der Ordinatenachse die Trübheiten.

Wie aus der Fig. 3 ersichtlich, übt das Kaliumion, in nicht allzu grossen Konzentrationen genommen, keinen Einfluss auf die Stabilität der Sole aus; unterhalb $pK = 1{\cdot}5$ beginnt ein leichter Abfall der Stabilität. Der letztere wird ebenso wie im Falle reiner Sole mit grosser Konzentration des überschüssigen Eigenions (Ag^+ bzw. J^-), von keiner Verminderung der elektrophoretischen Beweglichkeit begleitet (dieselbe wurde nach der Methode der Grenzewanderung ermittelt). Das ζ-Potential (berechnet nach den üblichen Gleichungen

von DEBYE und HÜCKEL, die DK = 81 angenommen) wächst hingegen ganz merklich (Tabelle 4).

Tabelle 4. $M/4000$ AgJ bei $pJ = 2{\cdot}5$.

pK	ζ (mV)	I
3·6	− 80	0·011
2·9	− 70	0·011
1·5	−100	0·016

Das Bariumion wirkt in kleinen Konzentrationen auf die Stabilität des Sols so gut wie gar nicht; bei $pBa = 3{\cdot}0$ beginnt ein steiler Abfall der Stabilität (die Trübheit wächst); bei $pBa = 2{\cdot}75$ wird der Minimalwert erreicht, wonach bis zu $pBa = 1{\cdot}0$ die Stabilität wieder, aber sehr langsam, wächst. Die Werte des ζ-Potentials für mehrere typische Sole sind in Tabelle 5 eingetragen.

Tabelle 5. $M/4000$ AgJ, bei $pJ = 2{\cdot}5$.

pBa	ζ (mV)	I
∞	−80	0·011
3·0	−45	0·018
1·5	−30	0·162

Wie ersichtlich, wird der Stabilitätsabfall von einem entsprechenden ζ-Potentialabfall begleitet. In diesem Falle tritt ebenso wie bei Anwesenheit von Th-Ionen merkwürdigerweise die Veränderung der Trübheitsgrösse im Vergleich zu derjenigen des ζ-Potentials in eigenartiger Weise verspätet auf. Es kommt z. B. ein beträchtlicher ζ-Potentialabfall schon bei $pBa = 3{\cdot}0$ zum Vorschein, während die Stabilität erst bei $pBa = 2{\cdot}9$ einen merklichen Abfall aufzuweisen beginnt.

Das Aluminiumion erniedrigt sehr ausgeprägt die Stabilität des Sols von $pAl = 4{\cdot}5$ ab; im Gebiete von $pAl = 4{\cdot}0$ bis $pAl = 2{\cdot}0$ wird eine merkliche Koagulation beobachtet. Das ζ-Potential ist in diesem Gebiet von Null wenig verschieden; die Messung desselben wird in hohem Masse durch die geringe Koagulation erschwert.

Das Thoriumion ergibt zwei gut ausgesprochene Stabilitätsminima bei $pTh = 4{\cdot}5$ bzw. bei $pTh = 1{\cdot}5$. Das erstere ist, wie im Falle von Ba^{2+} und Al^{3+}, von einer beträchtlichen Erniedrigung des ζ-Potentials begleitet. Bei weiterem Anwachsen der Konzentration des Th^{4+} wird eine Umladung des negativen Sols in ein positives beobachtet; die Grösse des positiven ζ-Potentials wächst entsprechend

bis auf das Gebiet des zweiten Minimums der Stabilität. Die entsprechenden Werte sind in der Tabelle 6 gegeben.

Tabelle 6. $M/4000$ AgJ, bei $pJ=2\cdot5$.

pTh	ζ (mV)	I
6·0	−80	0·004
4·75	+20	0·013
4·25	+50	0·112
3·0	+85	0·034
1·75	+75	0·148

Es sei darauf hingewiesen, dass der Wert, den das ζ-Potential bei $pTh=4\cdot75$ annimmt, dafür spricht, dass auch hier, wie im Falle des Ba^{2+}, eine gewisse Verspätung der Stabilitätsänderung gegen die des ζ-Potentials eintritt. Bei hoher Th^{4+}-Konzentration ($pTh=1\cdot75$) fällt der berechnete Wert des ζ-Potentials ebenso wie in den übrigen Solen grosser Elektrolytkonzentration zu hoch aus.

Auf der Fig. 4 sind die Stabilitätskurven des Sols $M/400$ AgJ bei überschüssigen Jodionen ($pJ=2\cdot75$) gegeben. Das allgemeine Aussehen der Kurven ist demnach denen des Sols $M/4000$ AgJ durchaus ähnlich.

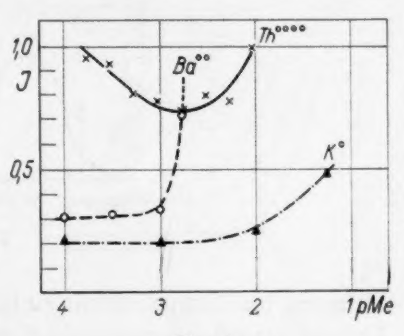


Fig. 4.

Für eine Erklärung der vorhergehenden Resultate wollen wir aus einer bestimmten Vorstellung über die Wirkung ausgehen, welche auf das Sol ein hypothetischer Elektrolyt von unbegrenzt möglicher ionaler Konzentration ausübt. Die einzige Bedingung, welcher der genannte Elektrolyt genügen muss, besteht darin, dass dessen Kation beträchtlich höhere Adsorptionsfähigkeit als das Anion aufweisen muss.

Betrachten wir den Fall, welcher demjenigen der Fig. 3 und 4 entspricht. Hier handelt es sich um den Einfluss unseres hypothetischen Elektrolyten auf das Sol AgJ, welches überschüssige Jodionen in einer Menge enthält, die dem Stabilitätsmaximum des reinen Sols entspricht. Wenn die ionale Konzentration eines solchen Elektrolyten gleich Null ist, so haben wir es mit einem „reinen“ Sol zu tun, in welchem die innere Belegung der Doppelschicht jedes Teilchens mit J^- gesättigt ist. Die diffuse Belegung besteht aus K^+.

Bereiten wir jetzt ein eben solches Sol, welches aber kleine ionale Konzentrationen des hypothetischen Elektrolyten enthielte. Dann besteht die diffuse Schicht nicht nur aus K^+, sondern auch aus einer gewissen Menge von Kationen des zugesetzten Elektrolyten. Die Folge davon wird sein, dass eine Verdichtung der diffusen Schicht bzw. eine Verminderung des Teilchenpotentials stattfindet, was wieder die Fähigkeit der Teilchen vermindert, einer Aggregation zu widerstehen. Wächst die Konzentration des hypothetischen Elektrolyten, so kommen wir zu einer so hohen Verdichtung der diffusen Schicht, dass das Potential gleich Null wird; dabei ist die Menge der vom *AgJ* adsorbierten Ionen naturgemäss minimal.

Bei weiterem Anwachsen der ionalen Konzentration kommt dem Kation des Elektrolyten die Fähigkeit zu, auch seinerseits die innere

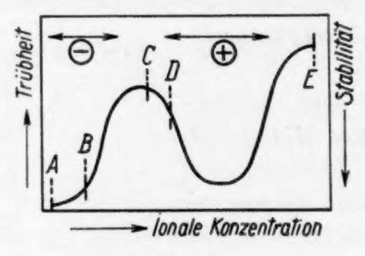


Fig. 5.

Belegung der Doppelschicht zu bilden, was dem Teilchen eine positive Ladung erteilt. Entsprechend wächst die Stabilität. Bei einer gewissen ionalen Konzentration wird ein Optimum der Stabilität erreicht. Dann ist die innere Belegung der Doppelschicht mit den Kationen des hypothetischen Elektrolyten gesättigt. Bei noch höheren Konzentrationen des Elektrolyten werden die Kationen nicht weiter adsorbiert, und der Einfluss des Elektrolyten führt nur zu einer wachsenden Verdichtung der diffusen Schicht, welche aus Anionen des Elektrolyten besteht. Es wird demgemäss das Potential der Teilchen vermindert bzw. die Stabilität fällt.

Dieser allgemeine Mechanismus ist auf der Fig. 5 graphisch dargestellt.

Die Wirkung von KNO_3 entspricht auf der Figur dem Kurvenbezirk *AB*, diejenige von $Ba(NO_3)_2$ dem Abschnitt *ABC*; $Al(NO_3)_3$ bzw. $Th(NO_3)_4$ werden durch den Abschnitt *ABCD* bzw. entsprechend durch die ganze Kurve *ABCDE* dargestellt.

Gehen wir jetzt zur Diskussion der Messungsresultate der Stabilität des Sols $M/4000$ AgJ, das mit überschüssigen Silberionen ($pAg = 3\cdot0$) und in Anwesenheit derselben Elektrolyte bereitet ist, über. Die Resultate finden sich in der Fig. 6, wo die Koordinaten dieselben sind wie auf der Fig. 3.

Es ist ersichtlich, dass die Trübheitskurven für die drei Ionen K^+, Ba^{2+} und Th^{4+} sehr ähnlich ausfallen. Bei höheren Konzentrationen des Elektrolyten verlieren alle entsprechenden Sole ihre Stabilität; bei noch weiterem Ansteigen der Konzentration koagulieren sie. Die Stabilität eines Sols ist um so grösser, je höher die Wertigkeit des beigemengten Kations ist.

Im Fall positiv geladener Sole besteht der Einfluss der Fremdelektrolyte hauptsächlich in einer Wirkung der NO_3-Anionen. Dieselben verdichten die diffuse Schicht und erniedrigen dabei die Stabilität des Sols. Die verdichtende Wirkung wird aber von den in der Lösung anwesenden Kationen (den sogenannten Nebenionen) geschwächt, welche die Anionen aus der diffusen Schicht in die Lösung zurück herausziehen (Entlastungseffekt). Dieser Effekt wächst mit der Wertigkeit des Kations.

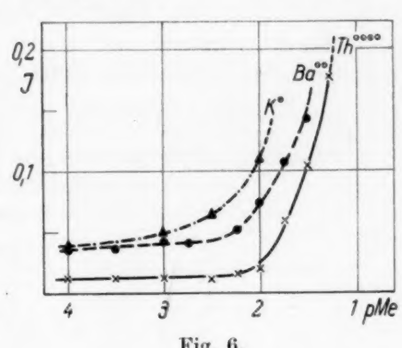


Fig. 6.

Wir untersuchten endlich, wie die Trübheit eines AgJ-Sols bei gegebener Konzentration eines der erwähnten Fremdelektrolyten (dieselben durften noch keine Koagulation verursachen) von der überschüssigen Konzentration von Ag^+ bzw. von J^- abhängt. Die dabei gefundenen Trübheitskurven waren denjenigen der „reinen" AgJ-Solen recht ähnlich, wobei auch die Punkte der maximalen Stabilität der einen und der anderen Sole in ein nahes Gebiet fielen. Es sei noch darauf hingewiesen, dass eine Kurve dieser Art selbst für ein Sol erzielt wurde, welches durch Th^{4+} positiv geladen war und J^- in verschiedenen Mengen enthielt.

§ 5. Schlussbemerkungen.

Der Einfluss der überschüssigen Eigenionen bzw. derjenige der Fremdionen auf die Stabilität der AgJ-Sole erweist eine weitgehende Ähnlichkeit. Dieser Umstand scheint unsere Annahme zu recht-

fertigen, welche in dieser Arbeit gegeben wird und die Stabilitätserscheinungen auf reine Adsorption zurückführt; zwar wird dieselbe nicht völlig durch die elektrophoretischen Messungen bestätigt. Setzen wir einen anderen Mechanismus voraus: es sollen die Solteilchen, welche das eine der Ionen des AgJ-Gitters in Überschuss enthalten, Abmessungen haben, welche nur von der Löslichkeit des AgJ bzw. von der Umkristallisationsgeschwindigkeit abhängen. Wie könnten dann $Ba(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$ und andere Elektrolyte solche Wirkungen hervorrufen, welche denen von $AgNO_3$ oder KJ ähnlich sind bzw. sogar von beträchtlich höherer Intensität ausfallen, wie es im Falle von $Th(NO_3)_4$ der Fall ist? Der Einfluss der Löslichkeit von AgJ auf die Teilchengrösse ist offenbar nicht zu leugnen; bei grossen Ag^+- bzw. J^--Überschüssen muss der betreffende Einfluss sehr gross werden. Was aber die in dieser Arbeit beschriebenen Sole betrifft, so scheinen uns unsere experimentellen Befunde einen genügenden Grund für die Behauptung zu bilden, dass das Verhalten der Sole in erster Linie durch Adsorptionserscheinungen bestimmt wird.

Leningrad, Optisches Institut, Photographische Abteilung.

Juli 1935.

Über die Löslichkeit der Alkalichloride, insbesondere ihre gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung in flüssigem Ammoniak.

Von

G. Patscheke und **C. Tanne.**

(Aus dem Technisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Berlin.)

(Dissertation; Fakultät für Allg. Wissenschaften.)

(Mit 16 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 8. 35.)

1. Die Löslichkeit der Chloride des Kaliums, Natriums und Ammoniums und ihre gegenseitige Beeinflussung wurde untersucht.

2. Das System $KCl-NH_3$ wurde im Temperaturbereich von etwa $-80°$ C bis $+50°$ C untersucht. Die Löslichkeit des Kaliumchlorids in flüssigem Ammoniak ist sehr gering und nimmt mit steigender Temperatur ab; ihr Maximum liegt im Doppelbodenkörperpunkt bei $-77{,}2°$ C mit 0·252%. Kristallverbindungen mit Ammoniak treten nicht auf. KCl kristallisiert aus NH_3 in Würfeln, die bei schneller Kristallisation grösser ausgebildet werden als bei langsamer Ausscheidung.

3. Die Löslichkeit des Kaliumchlorids in flüssigem Ammoniak wird durch Zusätze von Kochsalz oder Ammoniumchlorid bis fast auf das Doppelte erhöht.

4. Die Löslichkeiten des Systems $NaCl-NH_4Cl-NH_3$ wurden isotherm für $-10°$ C, $\pm 0°$ C und $+10°$ C und für vier konstante Mischungsverhältnisse auch über ein grösseres Temperaturgebiet untersucht. Die Löslichkeit des Kochsalzes wird durch Zusätze von Ammonchlorid innerhalb eines weiten Bereiches zunächst vergrössert und erst bei sehr hohen Zusätzen erniedrigt; das Ammonchlorid dagegen wird durch Kochsalzzusätze nur wenig schlechter löslich. Diese Löslichkeitserhöhungen lassen sich mit Hilfe der elektrostatischen Theorie nach SCHÄRER erklären.

5. Die von KENDALL und DAVIDSON angegebene Löslichkeitskurve des Ammonchlorids wurde nachgeprüft.

6. Das Natriumchlorid kristallisiert aus Lösungen in flüssigem Ammoniak, die Kalium- oder Ammoniumchlorid enthalten, in Form von Oktaedern, die durch Würfelflächen abgestumpft werden.

7. Auf die praktischen Verwendungsmöglichkeiten der vorliegenden Untersuchungen werden einige Hinweise gegeben.

Voraussetzung für die Durchführung und Untersuchung von Reaktionen in flüssigem Ammoniak ist, wie bei jedem Lösungsmittel,

die genaue Kenntnis der Löslichkeiten der einzelnen Stoffe[1]). Von den in der Literatur bisher gemachten Angaben seien, von qualitativen Berichten abgesehen, hier genannt die Arbeiten von KURILOW[2]), RUFF[3]), KENDALL und DAVIDSON[4]), JÄNECKE[5]), SCHERER[6]). Untersuchungen bei einzelnen bestimmten Temperaturen liegen ferner für verschiedene Salze vor von HUNT[7]), LINHARD und STEPHAN[8]), SCHATTENSTEIN und MONOSSOHN[9]), JOHNSON und KRUMBOLTZ[10]). Die Untersuchung des gesamten Löslichkeitsgebietes des Systems $NaCl-NH_3$ wurde von PATSCHEKE[11]) durchgeführt. Auf Grund der Kenntnis der Löslichkeitsverhältnisse einer ganzen Reihe von Stoffen in flüssigem Ammoniak macht nun seine technische Verwendung mehr und mehr Fortschritte. Als Beispiele seien hier genannt die Reinigung von Steinsalz[12]) auf Grund der Tatsache, dass die Verunreinigungen in Ammoniak unlöslich sind, sowie die Darstellung von Kaliumcarbamat aus Ammoncarbamat und Kaliumchlorid durch flüssiges Ammoniak[13]). Über neue Wege der industriellen Ausnutzung von flüssigem Ammoniak bei den verschiedensten chemischen Prozessen berichten G. I. WOIMILOWITSCH, B. B. WASSILJEW und M. A. PORTNOW[14]). Einen Überblick über die Arbeiten mit flüssigem Ammoniak im Jahre 1933 gibt G. W. WATT[15]).

Von den Alkalichloriden sind, wie oben erwähnt, die Löslichkeitsverhältnisse von Kochsalz (PATSCHEKE) und von Ammonchlorid (KENDALL und DAVIDSON) untersucht und festgestellt worden. Ausführliche Angaben über die Löslichkeit des Kaliumchlorids sollen im folgenden mitgeteilt werden. Nachdem sodann die drei binären Systeme $NaCl-NH_3$, $KCl-NH_3$, NH_4Cl-NH_3 festgelegt sind, ist

---

[1]) Betr. Literatur über flüssiges Ammoniak und andere anorganische Lösungsmittel sei hier auf die Zusammenstellung in der Arbeit von PATSCHEKE (Z. physik. Chem. (A) **163** (1932) 340/41) verwiesen. [2]) KURILOW, Z. physik. Chem. **25** (1898) 107. [3]) RUFF, O., Ber. dtsch. chem. Ges. **39** (1906) 828. Z. anorg. allg. Chem. **70** (1911) 51. [4]) KENDALL und DAVIDSON, J. Amer. chem. Soc. **42** (1920) 1141. [5]) JÄNECKE, Z. Elektrochem. **35** (1929) 716; **36** (1930) 645. [6]) SCHERER, J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 3694. [7]) HUNT, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 3509. [8]) LINHARD und STEPHAN, Z. physik. Chem. (A) **163** (1933) 185. [9]) SCHATTENSTEIN und MONOSSOHN, Z. anorg. allg. Chem. **207** (1932) 204. [10]) JOHNSON, W. C. und KRUMBOLTZ, O. F., Z. physik. Chem. (A) **167** (1933) 249. [11]) PATSCHEKE, Z. physik. Chem. (A) **163** (1932) 340. [12]) ASAHI GARASU KABUSHIKI KAISHA: F. P. 757080 (Japan). [13]) I. G. Farbenindustrie A.-G. DRP 600485. [14]) WOIMILOWITSCH, G. I., WASSILJEW, B. B. und PORTNOW, M. A., J. chem. Ind. Nr. 9 (1934) 43 bis 45 (russ.: Shurnal chiemitscheskoi Promyschlennosti). [15]) WATT, G. W., J. chem. Educat. **11** (1934) 339 bis 343.

es notwendig, im Hinblick auf eine erweiterte Anwendung in der industriellen Praxis zu ermitteln, ob und in welcher Weise eine gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeiten bei gleichzeitiger Gegenwart mehrerer Salze auftritt. Dies zu untersuchen war die Hauptaufgabe der vorliegenden Arbeit.

System $KCl-NH_3$.

Für das System $KCl-NH_3$ sind bisher nur drei quantitative Angaben bekannt geworden, aus drei verschiedenen Quellen stammend und nach verschiedenen Verfahren ermittelt. LINHARD und STEPHAN geben eine Löslichkeit von 0·132% KCl in NH_3 bei ±0·0° C an, HUNT eine solche von 0·04% KCl bei +25° C und JOHNSON und KRUMBOLTZ konnten bei −33·9° C 0·213% KCl in flüssigem Ammoniak in Lösung bringen. Zum Zwecke einer systematischen Untersuchung im Temperaturbereich von etwa −80° C bis +50° C wurde von den drei üblichen und in der Literatur[1]) beschriebenen Verfahren der Löslichkeitsbestimmung die Arbeitsweise gewählt, nach der in widerstandsfähigen Glaskölbchen bestimmte Gemische von KCl und NH_3 eingeschmolzen und die Temperaturen ermittelt werden, bei denen vollständige Lösung eintritt. Es wurden Glaskölbchen von etwa 11 bis 12 cm³ Inhalt und 1·5 bis 2 mm Wandstärke verwendet. Das Kaliumchlorid (Schering-Kahlbaum „Zur Analyse“) wurde vorerst feinst gepulvert und gut getrocknet. Das Ammoniak wurde einer Bombe gasförmig entnommen, mittels festen Kaliumhydroxyds getrocknet und bei etwa −70° C kondensiert. Die Kölbchen waren während dieses Prozesses sowie während des darauffolgenden Zuschmelzens durch einen eigens hierzu gebauten, mit Chlorcalcium gefüllten Aufsatz gegen das Eindringen von Wasserdampf aus der Luft geschützt (Fig. 1). Der Gefässinhalt liess sich durch Wägung genau ermitteln. Der an der Lösung nicht beteiligte, dampfförmige Anteil des Ammoniaks, aus Dampfvolumen, Temperatur und Dampfspannung berechnet, war kleiner als 0·4% der gesamten Ammoniakmenge. Die Sättigungstemperaturen wurden zwischen −80° C und



Fig. 1. Schutzvorrichtung gegen Feuchtigkeitsaufnahme.

[1]) PATSCHEKE, Z. physik. Chem. (A) **163** (1932) 342.

$-15°$ C mit geeichten Pentanthermometern, oberhalb von $-15°$ C mit geeichten Quecksilberthermometern bestimmt. Als Wärme- bzw. Kältebad diente ein doppelwandiges Gefäss mit Alkohol. Durch Zugabe von fester Kohlensäure in grossen bis kleinsten Mengen konnten die Temperaturen beliebig eingestellt, konstant gehalten oder verändert werden. Während der Messungen wurden die Kölbchen beständig von Hand geschüttelt. Die Temperaturveränderungen konnten nur äusserst langsam (etwa $^1/_2°$ in 30 Minuten) vorgenommen werden, besonders in der Nähe des zunächst einmal roh bestimmten Lösungspunktes, da die Lösungsgeschwindigkeit von KCl in NH_3 sehr klein ist. Das Salz musste hierzu in sehr feinkristalliner Form vorliegen. Dies wurde dadurch erreicht, dass der Bodenkörper (KCl) zunächst durch maschinelles Schütteln bei tiefer Temperatur in Lösung gebracht wurde; durch darauffolgendes schnelles Erwärmen konnte er in der erwünschten Feinheit erhalten werden. Zu dieser Wiederausscheidung des Bodenkörpers war stets ein sehr starkes Überhitzen (20° bis 30°) erforderlich. Nach Auflösung von KCl wurde durch Abkühlen unter $-77{\cdot}0°$ C festes Ammoniak ausgeschieden und auch dessen Lösungstemperatur bestimmt.

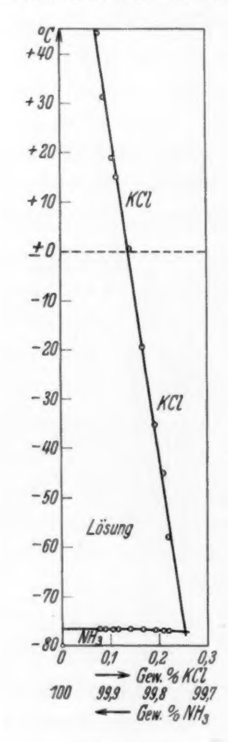


Fig. 2. Löslichkeitskurve von KCl in NH_3.

Die Messergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt und in Fig. 2 graphisch dargestellt.

Tabelle 1. Löslichkeit von Kaliumchlorid in flüssigem Ammoniak.

Gewichtsproz. KCl	Bodenkörper	Lösungstemp. °C	Bodenkörper	Lösungstemp. °C
0·078	KCl	+44·2	NH_3	−76·6
0·089	KCl	+31·2	NH_3	−76·6
0·102	KCl	+18·9	NH_3	−76·6
0·115	KCl	+15·0	NH_3	−76·6
0·141	KCl	− 0·6	NH_3	−76·6
0·167	KCl	−19·4	NH_3	−76·7
0·193	KCl	−35·2	NH_3	−76·8
0·209	KCl	−45·0	NH_3	−76·9
0·219	KCl	−57·9	NH_3	−77·0
0·252[1])	$KCl + NH_3$	−77·2	NH_3	—

[1]) Schnittpunkt (Doppelbodenkörper), interpoliert.

Die ermittelten Punkte der Sättigungstemperaturen, die gut reproduzierbar waren (±0·2° bis 0·3°), liegen sehr genau auf einer Geraden, die bei 0·135 % KCl die 0° C-Linie schneidet und damit den von Linhard und Stephan ermittelten Wert bestätigt. Es gelang dagegen bei + 25° C mehr als das Doppelte der von Hunt angegebenen Menge zu lösen, während die Auflösung der von Johnson und Krumboltz angegebenen KCl-Menge erst bei wesentlich tieferer Temperatur möglich war.

Die Löslichkeit des Kaliumchlorids in flüssigem Ammoniak ist eine sehr geringe und nimmt mit steigender Temperatur ab; KCl hat



Fig. 3. KCl-Kristalle durch Abschrecken ausgeschieden. Vergrösserung 27fach.

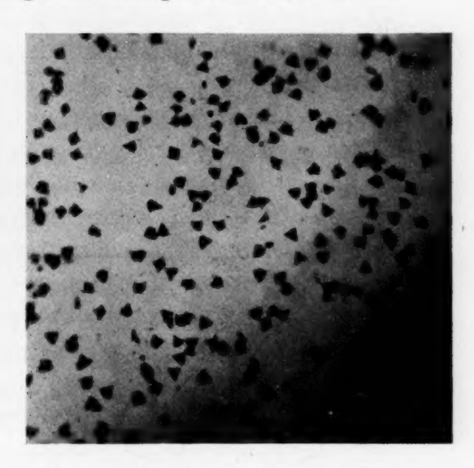


Fig. 4. KCl-Kristalle, durch langsame Ausscheidung erhalten. Vergrösserung 27fach.

in NH_3 also eine positive Lösungswärme. Das Maximum der Löslichkeit liegt im Doppelbodenkörperpunkt bei −77·2° C mit 0·2525 % KCl. Der Verlauf der Kurve bestätigt die Beobachtung, dass das Kaliumchlorid im Gegensatz zu den beiden anderen Alkalichloriden, $NaCl$ und NH_4Cl, keine Kristallverbindung mit dem Ammoniak eingeht.

Von den Kristallgebilden, die bei der Kristallisation von Kaliumchlorid aus flüssigem Ammoniak entstehen, wurden durch die Glaswand des Kölbchens hindurch die Mikroaufnahmen (Fig. 3 und 4) bei gewöhnlicher Temperatur gemacht. Es zeigen in 27facher Vergrösserung Fig. 3 Kaliumchloridkristalle, die bei plötzlichem Abschrecken, d. h. also Erwärmen, aus flüssigem Ammoniak ausgeschieden werden, während Fig. 4 die Kristallformen erkennen lässt, die bei

langsamer Erwärmung im Laufe mehrerer Stunden entstehen. Es handelt sich in beiden Fällen um dasselbe Kölbchen mit einer KCl-Konzentration von 0·209%. Die Identität der roh betrachtet sehr verschiedenen Erscheinungsformen des Kaliumchlorids wurde durch Vergleich ihrer übereinstimmenden Lösungstemperaturen bewiesen. Bei genauer Betrachtung unter stärkerer Vergrösserung sind auch die Kriställchen in Fig. 4 als kubisch zu erkennen; die eigenartigen Spitzen entstehen durch treppenförmigen Aufbau. Die Kriställchen haften fest an der Wand des Kölbchens. Auch in Fig. 3 haben Unebenheiten des Glases keimbildend gewirkt und die sonst dem kubischen System fremden Nadeln sind durch schnelles Wachsen ins Innere des Kölbchens entstanden, jedoch durch Umschütteln vor der Aufnahme abgebrochen und in die festgehaltene Lage gebracht worden. Die im allgemeinen nicht übliche Erscheinung, dass schnell ausgeschiedene Kristalle gross ausgebildet sind, findet wohl ihre Erklärung darin, dass in diesem Falle das Temperaturgebiet der Keimbildung sehr schnell durchschritten wurde, so dass nur wenige Keime sich bilden konnten, die dann zur Ausbildung grosser Kristalle führen mussten, während bei langsamer Erwärmung die Lösung lange im Keimbildungsbereich verweilte und die in grosser Zahl gebildeten Keime bei der relativ geringen Salzmenge nur kleine Kriställchen ergeben konnten.

Löslichkeitsbeeinflussungen.

1. Die Systeme $KCl-NaCl-NH_3$ und $KCl-NH_4Cl-NH_3$.

Da bei chemischen Umsetzungen in der Regel mehrere Salze beteiligt sind, so ist es für die Beurteilung des Reaktionsablaufes und die eventuelle Berechnung der Ausbeuten notwendig zu wissen, wie die bekannte Löslichkeit des einen Salzes durch Zugabe eines anderen verändert wird. Im folgenden sollen nun diese Untersuchungen beschrieben werden, die an den ternären Systemen ausgeführt wurden, welche man aus Ammoniak und den Alkalichloriden zu bilden vermag: $KCl-NaCl-NH_3$, $KCl-NH_4Cl-NH_3$, $NaCl-NH_4Cl-NH_3$.

Es wurde zunächst die Veränderung studiert, die die Löslichkeit des Kaliumchlorids erleidet bei Zusatz wachsender Mengen von Kochsalz oder Ammonchlorid. Die Untersuchungen wurden nach derselben Methode vorgenommen, wie sie für die Ermittlung der Löslichkeitskurve des reinen Kaliumchlorids in Ammoniak oben beschrieben worden ist. Die Salzpaare wurden in konstanten Mischungsverhält-

nissen $KCl{:}NaCl$ bzw. $KCl{:}NH_4Cl$ mit der berechneten Menge Ammoniak zusammen im Kölbchen eingeschmolzen und die Lösungstemperaturen der verschiedenen Bodenkörper bestimmt. Die Auswahl der zur Untersuchung gelangenden Salzmengen geschah jeweils an Hand einer graphischen Darstellung der Lösungskurven der reinen Salze in einem gemeinsamen Koordinatensystem. Diese Darstellungsweise hat sich für die Veranschaulichung solcher ternärer Systeme als sehr geeignet erwiesen und wird im folgenden öfters Verwendung finden. Alle Einwaagen mit einem konstanten Mischungsverhältnis der beiden Salze (z. B. KCl und $NaCl$) können durch je einen Punkt der Abszissenachse dargestellt werden, wenn man in Richtung der Abszissenachse sowohl den Prozentgehalt des einen wie des anderen Salzes aufträgt in Massstäben, die dem konstanten Mischungsverhältnis der beiden Salze umgekehrt proportional sind. Als Ordinaten werden die Lösungstemperaturen eingetragen. Um eine bequeme Vergleichsmöglichkeit von Lösungskurven verschiedener Mischungsverhältnisse zu erhalten, wählt man den Massstab für die Konzentration des einen Salzes (z. B. KCl im System $KCl-NaCl-NH_3$ bzw. $KCl-NH_4Cl-NH_3$) für alle untersuchten Mischungsverhältnisse zweckmässig konstant. Mit Hilfe dieser Kurvenbilder wurden die Salzmengen so gewählt, dass die Lösungstemperaturen der jeweiligen Bodenkörper möglichst weit auseinander lagen. Auf diese Weise wurden im System $KCl-NaCl-NH_3$ und $KCl-NH_4Cl-NH_3$ für ein grösseres Temperaturgebiet zwei konstante Mischungsverhältnisse untersucht; die veränderten Lösungstemperaturen des Kaliumchlorids sind in Tabelle 2 und den Fig. 5 und 6 eingetragen.

Es stellen die punktierten Linien die Löslichkeitskurven der reinen Salze KCl, $NaCl$, NH_4Cl, eingetragen in dem vergleichbaren Massstab 3:100 bzw. 4:100, der angewendeten Mischungsverhältnisse dar. Die ausgezogenen Linien sind die Löslichkeitskurven der ternären Systeme. Man erkennt aus ihnen die Ausscheidungsgebiete der verschiedenen Bodenkörper $NaCl$, KCl, $NaCl \cdot 5\,NH_3$ und $NH_4Cl \cdot 3\,NH_3$ und die Veränderung der Löslichkeit des Kaliumchlorids.

Es zeigte sich, dass Zusätze von $NaCl$ bzw. NH_4Cl eine Parallelverschiebung der KCl-Kurve ergeben, die um so stärker ist, je grösser die relative Menge der Zusätze ist. Zwar bleibt auch dann die Löslichkeit des Kaliumchlorids noch sehr klein, doch ist die relative Erhöhung ganz wesentlich; sie beträgt beispielsweise bei $\pm 0°$ C beim Zusatz von $NaCl$ im Verhältnis 4:100 18%, im Verhältnis 3:100

Tabelle 2.

Gewichtsproz. *KCl*	Gewichtsproz. *NaCl*	Gewichtsproz. NH_4Cl	Lösungstemp. von *KCl* in °C
Mischungsverhältnis: $KCl:NaCl = 4:100 = KCl:NH_4Cl$.			
0·130	3·25	—	+21·4
0·156	3·88	—	+ 6·3
0·191	4·76	—	−17·1
0·154	—	3·85	+17·4
0·182	—	4·53	+ 1·4
0·221	—	5·50	−27·3
Mischungsverhältnis: $KCl:NaCl = 3:100 = KCl:NH_4Cl$.			
0·176	5·84	—	+15·2
0·195	6·67	—	+ 3·1
0·227	7·56	—	−15·1
0·179	—	5·96	+43·0
0·204	—	6·83	+27·1
0·259	—	8·67	− 8·4

Fig. 5.

Fig. 6.

Fig. 5. Löslichkeitsbeeinflussung von *KCl* durch Zusätze von *NaCl* bzw. NH_4Cl. $KCl:NaCl = 4:100 = KCl:NH_4Cl$. Es ist I: Löslichkeitskurve von *NaCl*. II: Löslichkeitskurve von $NaCl \cdot 5\,NH_3$. III: Löslichkeitskurve von $NH_4Cl \cdot 3\,NH_3$. V: Löslichkeitskurve von *KCl*.

Fig. 6. Löslichkeitsbeeinflussung von *KCl* durch Zusätze von *NaCl* bzw. NH_4Cl. $KCl:NaCl = 3:100 = KCl:NH_4Cl$. Bedeutung von I, II, III, V siehe Fig. 5.

43 % und beim Zusatz von NH_4Cl im Verhältnis 4:100 29 % und im Verhältnis 3:100 sogar 79 %. Die Löslichkeiten des Kochsalzes und des Ammonchlorids werden durch den geringfügigen Zusatz von Kaliumchlorid überhaupt nicht verändert, wie die Nachprüfung an einigen Versuchskölbchen ergab.

Experimentelle Schwierigkeiten traten bei der Untersuchung des Systems $KCl-NH_4Cl-NH_3$ dadurch auf, dass der Zusatz von NH_4Cl die Lösung besonders bei tieferen Temperaturen sehr zähflüssig macht. Die Auflösung des zwar feinstgepulverten, im Gegensatz zu dem aus Ammoniak gefällten Kaliumchlorid aber noch immer grobkörnigen Salzes ist dann bei höheren Konzentrationen sehr erschwert. Zur Überwindung dieses Übelstandes wurde eine kleine Abänderung des Kölbchens vorgenommen, wie sie Fig. 7 zeigt. In Kölbchen *A* wurde das Kaliumchlorid eingefüllt und Ammoniak darauf kondensiert, während das Ammonchlorid in dem Anhang *B* untergebracht war. Es gelang nun leicht, durch Schütteln bei sehr tiefer Temperatur das Kaliumchlorid in Lösung zu bringen. Hierauf wurde auch das Ammonchlorid in Lösung gebracht und dann durch schnelles Erwärmen das Kaliumchlorid sehr feinkristallin ausgeschieden. Sodann konnten die Lösungstemperaturen leicht bestimmt werden.

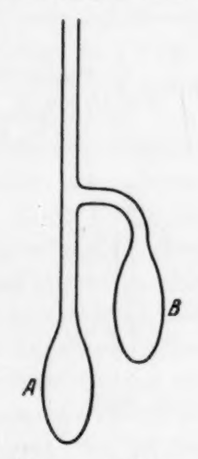


Fig. 7. Kölbchen zur Bestimmung von Löslichkeitsbeeinflussungen.

Es wurden ferner noch die in Tabelle 3 zusammengefassten Einzelversuche mit anderen Mischungsverhältnissen vorgenommen, die in allen Fällen eine Erhöhung der Löslichkeit des Kaliumchlorids ergaben. Dieses Ergebnis war um so weniger zu erwarten, als es sich hier ausschliesslich um gleichionige Salze handelt.

Tabelle 3. Löslichkeitserhöhung von *KCl* durch Zusätze von *NaCl* in verschiedenen Mischungsverhältnissen.

KCl %	*NaCl* %	Mischungsverhältnis	Lösungstemp. des reinen *KCl* in °C	Neue Lösungstemperatur von *KCl* in °C	Erhöhung der Lösungstemp. in °C
0·214	4·08	2·0:100	−53·0	−27·3	+25·7
0·230	11·92	2·0:100	−65·0	− 4·5	+60·5
0·199	7·97	2·5:100	−40·0	+ 7·5	+47·5
0·116	1·92	6·0:100	+15·0	+19·8	+ 4·8
0·153	1·92	8·0:100	−10·0	− 9·0	+ 1·0

Wie die Löslichkeitskurven zeigen, treten die Komponenten nicht zu Mischkristallen oder komplexen Verbindungen zusammen. Die Löslichkeitserhöhungen lassen sich also nicht mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes, der alten klassischen Theorie der ionogenen Lösungen, erklären. Eine Möglichkeit der Erklärung bietet die elektrostatische Theorie nach SCHÄRER[1]). Somit können diese Erscheinungen als eine neue Bestätigung des ionogenen Charakters dieser Salzlösungen in flüssigem Ammoniak angesehen werden.

2. Das System $NaCl-NH_4Cl-NH_3$.

Eine eingehendere Untersuchung wurde mit dem System $NaCl-NH_4Cl-NH_3$ vorgenommen; weil das Natriumchlorid bedeutend löslicher als Kaliumchlorid ist, konnte nur mit einer grösseren Anzahl von Versuchen die gewünschte Aufklärung erhalten werden. So war es zweckmässig, die Isothermen der gegenseitigen Löslichkeitsbeeinflussung von Natriumchlorid und Ammoniumchlorid in flüssigem Ammoniak bei $\pm 0°$, $-10°$ und $+10°$ C festzulegen. Die Arbeitsweise bestand darin, dass Gemische der beiden Chloride, von denen immer eines im Überschuss vorhanden sein musste, mit konstanten Mengen Ammoniak geschüttelt wurden, bis gesättigte Lösungen gebildet waren. Diese waren vom Bodenkörper abzutrennen und zu analysieren. Es wurden für diesen Zweck Versuche mit verschieden gestalteten Gefässen vorgenommen; am besten haben sich bei den herrschenden Druckverhältnissen doppelschenklige Glasgefässe mit Wattefilter und Druckausgleichsröhrchen bewährt. Fig. 8 zeigt das Schema eines solchen Apparates in etwa ein Viertel natürlicher Grösse. Die beiden Kölbchen A und B hatten je etwa 12 cm³ Inhalt.

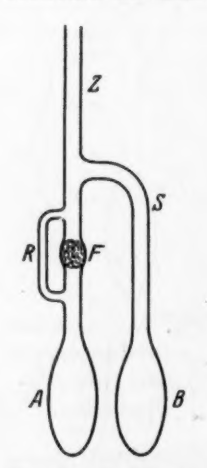


Fig. 8. Reaktionsgefäss zur Untersuchung von Löslichkeitsbeeinflussungen.

Die berechneten Salzmengen wurden in Kölbchen A eingefüllt, das Wattefilter F eingebracht und dann der Schenkel A in einem DEWAR-Becher auf $-70°$ C abgekühlt, während B Zimmertemperatur behielt. Von oben wurde dann durch die Watte hindurch die erforderliche Menge Ammoniak einkondensiert, wobei wieder der oben erwähnte und skizzierte Chlorcalciumaufsatz vor Wasserkondensation schützte,

[1]) SCHÄRER, in John Eggert, Lehrbuch der physikalischen Chemie (1931).

und endlich wurde durch Zuschmelzen bei Z das Rohr verschlossen. Die Sättigung wurde durch maschinelles isothermes Schütteln im Verlaufe von 7 Stunden herbeigeführt. Dabei wurde der Bodenkörper durch miteingeschmolzene, kleine Glasstäbchen beständig aufgewirbelt. Der Thermostat bestand aus einem doppelwandigen Gefäss mit Alkohol-Kohlensäuremischung. Nach erfolgter Sättigung wurde das Kölbchen in eine um etwas mehr als 90° gedrehte Stellung gebracht und unter strengster Konstanthaltung der Temperatur die gesättigte Lösung durch die Watte filtriert, wobei sich der Druck durch das Röhrchen R ausgleichen konnte. Nachdem so die gesättigte Lösung in den Schenkel B gebracht war, wurde das ganze Gefäss auf $-70°$ C abgekühlt. Die Abkühlung erfolgte zur Vermeidung einer Rückkondensation von Lösungsmittel äusserst langsam und für alle Teile des Kölbchens gleichmässig unter beständigem Umrühren des Bades und Bewegung des Gefässes. Nach Einfrieren des Gefässinhaltes wurde bei S das Kölbchen B abgeschnitten. Das beim langsamen Erwärmen entweichende Ammoniak wurde in eine gemessene Menge 1 norm. Schwefelsäure geleitet, in der auch der übrigbleibende Salzrückstand aufgelöst wurde. Aus aliquoten Teilen der Lösung wurden dann nach den üblichen Analysenmethoden die Anteile Na, NH_4, Cl und NH_3 bestimmt. Das im Gaszustand befindliche Ammoniak, das an der Lösung nicht beteiligt war und bei der Abkühlung zu einer Verdünnung führen konnte, wurde zu 1 % der Gesamtammoniakmenge berechnet. Dieser Wert konnte durch einen Versuch bestätigt werden mit einem Gefäss, bei dem sich durch einen Hahn vor der Abkühlung der Gasraum abtrennen und dadurch die darin befindliche Ammoniakmenge analytisch bestimmen liess. Für eine allgemeine Verwendung haben sich solche Hahngefässe jedoch als unbrauchbar erwiesen. Der Fehler im Prozentgehalt des Natriumchlorids lässt sich auf weniger als 0·1 % abschätzen.

Die nach dieser Methode ermittelten Werte für die drei Isothermen gibt Tabelle 4 an. Der Verlauf der Kurven ist aus Fig. 9 zu ersehen.

Es fällt auf, dass die Löslichkeit von Ammonchlorid durch Zusatz von Kochsalz nur wenig erniedrigt wird, dass dagegen innerhalb eines weiten Bereiches durch Zusätze von Ammonchlorid die Löslichkeit des Kochsalzes vergrössert wird und erst sehr starke Konzentrationen diese wieder zurückdrängen. Eine physikalisch-chemische Erklärung solcher Löslichkeitserhöhungen wurde bereits weiter oben gegeben; die bei höheren Ammonchloridzusätzen auftretende Lös-

Tabelle 4. Löslichkeitsisothermen des Systems $NaCl-NH_4Cl-NH_3$.

Versuch	Gewichtsproz. NH_4Cl	Gewichtsproz. $NaCl$	Bodenkörper
	−10° C.		
1	—	14·50	$NaCl \cdot 5\,NH_3$
2	2·80	15·58	$NaCl \cdot 5\,NH_3$
3	4·19	16·13	$NaCl \cdot 5\,NH_3$
4	6·41	16·05	$NaCl$
5	11·00	15·40	$NaCl$
6	15·23	14·61	$NaCl$
7	20·38	12·37	$NaCl$
8	24·00	11·02	$NaCl$
9	27·84	9·06	$NaCl \cdot 5\,NH_3$
10	28·08	8·92	$+ NH_4Cl \cdot 3\,NH_3$
11	29·20	5·00	$NH_4Cl \cdot 3\,NH_3$
12	30·87	—	$NH_4Cl \cdot 3\,NH_3$

Gewichtsproz. NH_4Cl	Gewichtsproz. $NaCl$	Bodenkörper
	+10° C.	
—	7·83	$NaCl$
5·50	9·90	$NaCl$
11·00	10·92	$NaCl$
17·82	10·29	$NaCl$
25·30	8·40	$NaCl$
32·80	6·10	$NaCl$
41·60	3·54	$NaCl$
50·63	1·22	$NaCl + NH_4Cl$
51·00	1·22	$NaCl + NH_4Cl$
55·10	—	NH_4Cl
	±0° C.	
—	11·30	$NaCl$
0·63	11·72	$NaCl$
1·47	12·12	$NaCl$
3·38	12·40	$NaCl$
6·25	13·05	$NaCl$
8·28	12·68	$NaCl$
10·38	12·77	$NaCl$
12·32	12·23	$NaCl$
14·23	12·19	$NaCl$
15·74	11·88	$NaCl$
17·59	11·32	$NaCl$
20·31	10·64	$NaCl$
23·48	10·21	$NaCl$
24·25	9·65	$NaCl$
25·81	9·33	$NaCl$
28·62	8·21	$NaCl$
31·80	7·30	$NaCl$
34·60	5·94	$NaCl$
36·34	5·55	$NaCl$
37·00	4·86	$NaCl + NH_4Cl \cdot 3\,NH_3$
37·65	4·86	$NaCl + NH_4Cl \cdot 3\,NH_3$
37·80	4·73	$NaCl + NH_4Cl \cdot 3\,NH_3$
38·00	4·14	$NH_4Cl \cdot 3\,NH_3$
38·60	2·66	$NH_4Cl \cdot 3\,NH_3$
39·25	1·42	$NH_4Cl \cdot 3\,NH_3$
39·80	—	$NH_4Cl \cdot 3\,NH_3$

lichkeitserniedrigung ist um so verständlicher, als das Ammonchlorid bei seiner hohen Löslichkeit und der Bildung des Triammoniakates weitaus den grössten Teil des Ammoniaks für sich in Anspruch nimmt. Die Erhöhung der Löslichkeit, deren relative Werte mit steigender Temperatur zunehmen, erreicht in den drei betrachteten Fällen ihr Maximum bei etwa 6 bis 12% NH_4Cl-Zusatz. Der Doppelbodenkörperpunkt verlagert sich gemäss den Eigenlöslichkeiten der beiden Lösungsgenossen mit steigender Temperatur zu immer höheren Ammonchlorid- und entsprechend geringeren Natriumchloridkonzentrationen. Da bei $-9{\cdot}5°$ C der Umwandlungspunkt des Natrium-

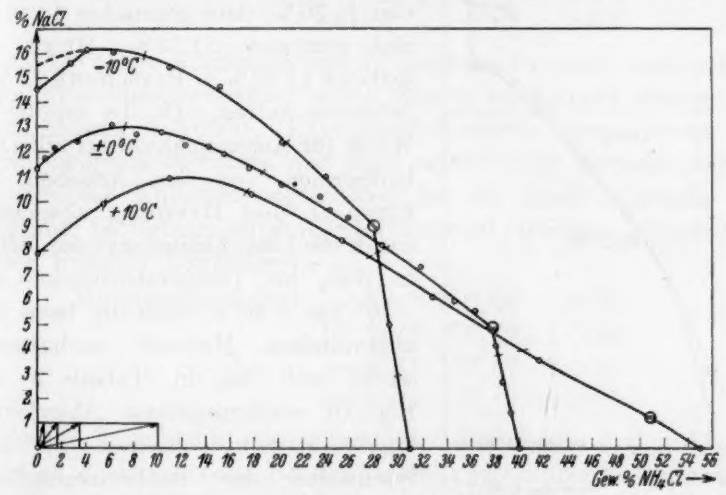


Fig. 9. Lösungsisothermen des Systems $NaCl-NH_4Cl-NH_3$. Die Bedeutung der Pfeile wird S. 152 gegeben.

chlorids in seine Kristallverbindung, das Pentammoniakat, liegt, kann die $-10°$ C-Isotherme ihren Anfangspunkt sowohl beim Sättigungspunkt des $NaCl$ als auch bei dem des $NaCl \cdot 5\,NH_3$ nehmen. Beide Punkte sind in Fig. 9 eingetragen. Der Wert für das bei $-10°$ C bereits instabile $NaCl$ wurde aus der von PATSCHEKE[1]) bestimmten Kurve entnommen; bei der hier verwendeten Methode konnte sich immer nur der stabile Bodenkörper bilden, dessen Sättigungskonzentration analysiert wurde. Dieser bestand bei den Versuchen 1 bis 3 aus $NaCl \cdot 5\,NH_3$, bei 4 bis 8 aus $NaCl$, bei 9 und 10 aus $NaCl$ und $NH_4Cl \cdot 3\,NH_3$ und bei 11 und 12 aus $NH_4Cl \cdot 3\,NH_3$. Das Natrium-

[1]) PATSCHEKE, Z. physik. Chem. (A) **163** (1932) 340.

chloridpentammoniakat lag bei den Versuchen 1 und 2 in der von PATSCHEKE[1]) beschriebenen Form von Körnern vor, Versuch 3 zeigte die übliche Wachstumsform der Nadeln.

Die Werte der Endpunkte der Kurven stellen die Löslichkeit der reinen Salze bei der jeweiligen Temperatur dar; sie stimmen sehr genau mit den auf verschiedene andere Weise ermittelten Werten anderer Forscher überein und geben damit einen Anhalt für die Genauigkeit der Methode. So ergaben beispielsweise die Analysen für Kochsalz bei ±0° C eine Sättigungskonzentration von 11˙30 %, dem gegenüber LINHARD und STEPHAN 11˙37 %, HUNT und BONCYK 11˙39 % u. PATSCHEKE 11˙52 % gefunden hatten. Da die ermittelten Werte für Ammonchlorid bei allen drei Isothermen von den Angaben von KENDALL und DAVIDSON abweichen, wurde die Löslichkeitskurve des NH_4Cl in NH_3 im Temperaturbereich von −50° bis +40° C nach der beim KCl angewandten Methode nachgeprüft, wobei sich die in Tabelle 5 und Fig. 10 wiedergegebene Abweichung ergab, die jedoch ihrerseits die Analysenwerte der Isothermenmethode weitgehendst bestätigte.

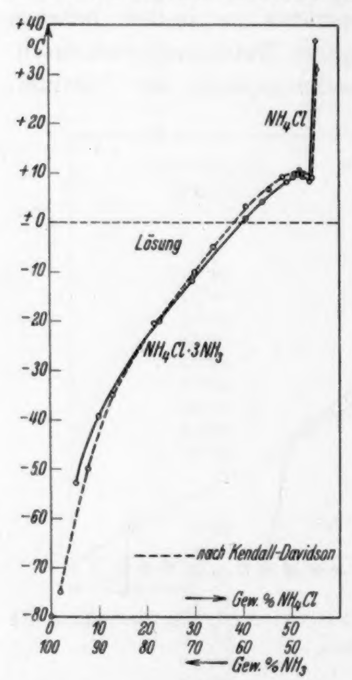


Fig. 10. Löslichkeitskurve von NH_4Cl in NH_3.

Das bei 51˙5 % auftretende Maximum in der Kurve erklärt sich dadurch, dass diese Zusammensetzung das stöchiometrische Gemisch des Triammoniakates darstellt. Die ermittelte Lösungstemperatur von +9˙8° C ist somit der Schmelzpunkt der Kristallverbindung $NH_4Cl \cdot 3\,NH_3$. Dies zeigte sich auch daran, dass der Inhalt des Kölbchens bis zur Erreichung dieser Temperatur vollständig erstarrt war.

Zur weiteren Kennzeichnung des Systems $NaCl{-}NH_4Cl{-}NH_3$ wurden noch bestimmte Mischungsverhältnisse der beiden Salze untersucht. Es sollte damit gezeigt werden, wie sich die Gestalt der

[1]) PATSCHEKE, Z. physik. Chem. (A) **163** (1932) 340.

Tabelle 5. Löslichkeit von Ammonchlorid in flüssigem Ammoniak.

Gewichtsproz. NH_4Cl	Bodenkörper	Lösungstemp. °C
5·23	$NH_4Cl \cdot 3\,NH_3$	−52·9
10·00	$NH_4Cl \cdot 3\,NH_3$	−39·3
22·60	$NH_4Cl \cdot 3\,NH_3$	−20·5
29·50	$NH_4Cl \cdot 3\,NH_3$	−11·8
40·65	$NH_4Cl \cdot 3\,NH_3$	+ 0·9
44·20	$NH_4Cl \cdot 3\,NH_3$	+ 4·2
49·20	$NH_4Cl \cdot 3\,NH_3$	+ 8·2
50·50	$NH_4Cl \cdot 3\,NH_3$	+ 9·1
51·50	$NH_4Cl \cdot 3\,NH_3$	+ 9·8
52·50	$NH_4Cl \cdot 3\,NH_3$	+ 9·3
54·00	$NH_4Cl \cdot 3\,NH_3$	+ 8·3
55·40	NH_4Cl	+36·9

Lösungskurve des Kochsalzes und die Lage des Umwandlungspunktes in die Ammoniakverbindung durch Zusatz wachsender Mengen an Ammonchlorid verändert. Experimentell wurde hierzu wieder die bereits mehrfach bewährte und oben beschriebene Methode mittels der einfachen Kölbchen angewendet, bei der durch Schütteln von Hand die Sättigungstemperaturen bestimmt wurden. Untersucht wurden folgende Mischungen:

Mischungsverhältnis a: $NaCl : NH_4Cl = 1 : 0·58$.
,, b: $NaCl : NH_4Cl = 1 : 1·66$.
,, c: $NaCl : NH_4Cl = 1 : 3·55$.
,, d: $NaCl : NH_4Cl = 1 : 10·00$.

Die in Tabelle 6 zusammengestellten Ergebnisse sind in Fig. 11 graphisch wiedergegeben. Bei der ebenfalls schon oben beschriebenen Darstellungsweise ist zum Vergleich jeweils in gleichbleibendem Massstabe die Lösungskurve des Kochsalzes (I und II) eingetragen und dem Mischungsverhältnis entsprechend umgerechnet, die Kurve des Ammonchlorids (III und IV) hinzugefügt. Die Veränderungen treten auf diese Weise deutlich in Erscheinung. Wählt man eine Zusammensetzung aus dem mit Lösung bezeichneten Felde, so tritt bei Steigerung der Temperatur in allen Fällen $NaCl$ als Bodenkörper auf, während bei Abkühlung bei den Mischungsverhältnissen a und b die Kristallverbindung $NaCl \cdot 5\,NH_3$ ausgeschieden wird. Bei den Mischungen c und d ist indessen das Existenzgebiet des Ammonchloridtriammoniakates bereits soweit vorgerückt, dass hier bei Abkühlung $NH_4Cl \cdot 3\,NH_3$ aus der Lösung ausfällt. Die Umwandlung von $NaCl$ in $NaCl \cdot 5\,NH_3$ erfolgt bei dem geringen Ammonchloridgehalt des Mischungsverhältnisses a erst bei etwas höherer Natrium-

chloridkonzentration und etwas tieferer Temperatur. Da mit wachsendem Ammonchloridgehalt die Linie, die das *NaCl*-Feld begrenzt, sich immer mehr aufrichtet, während gleichzeitig das Pentammoniakat mehr nach der Seite tieferer Temperatur zurückweicht, tritt die Umwandlung im Mischungsverhältnis b bei noch tieferer Temperatur, jedoch geringerer *NaCl*-Konzentration ein. Die Aufrichtung der *NaCl*-Linien geht in den Mischungen c und d weiter; da nun aber das Existenzgebiet des Ammonchloridtriammoniakates weiter vorrückt, kennzeichnet der Schnittpunkt der beiden Sättigungslinien nun einen Bodenkörperwechsel von *NaCl* zu $NH_4Cl \cdot 3\,NH_3$.

Tabelle 6. Beeinflussung der Löslichkeit von *NaCl* in NH_3 durch Zusätze von NH_4Cl.

Gewichtsproz. *NaCl*	Gewichtsproz. NH_4Cl	Lösungstemp. von *NaCl* °C	Lösungstemp. von $NaCl \cdot 5\,NH_3$ °C
Mischungsverhältnis a: NH_4Cl = 1:0·588.			
7·28	4·28	+18·1	−24·1
12·00	7·06	+ 2·5	−17·2
14·50	8·53	− 6·2	−13·9
15·33	9·02	− 8·9	−13·1
Mischungsverhältnis b: $NaCl$:NH_4Cl = 1:1·668.			
3·4	5·67	oberhalb + 60·0	−39·0
5·9	9·84	+50·0	−31·9
8·5	14·18	+28·2	−26·1
11·0	18·35	+ 3·8	−21·8

Gewichtsproz. *NaCl*	Gewichtsproz. NH_4Cl	Lösungstemp. von *NaCl* °C	Lösungstemp. von $NH_4Cl \cdot 3\,NH_3$ °C
Mischungsverhältnis c: $NaCl$:NH_4Cl = 1:3·55.			
5·6	19·89	oberhalb + 50·0	−23·4
7·5	26·61	+16·4	−13·1
8·0	28·40	+ 4·7	−10·7
8·4	29·80	− 4·5	− 8·4
Mischungsverhältnis d: $NaCl$:NH_4Cl = 1:10·0.			
2·1	21·0	oberhalb + 60·0	−22·0
3·0	30·0	+60·0	−10·8
3·4	34·0	+56·0	− 5·3
3·7	37·0	+35·1	− 1·5
3·9	39·0	+ 3·8	+ 1·9

Weiterhin ist auch die Löslichkeitserhöhung, insbesondere bei höheren Temperaturen, aus den vier Kurven zu ersehen. Bei + 20° C ist beispielsweise die Löslichkeit des Kochsalzes von 5·3 % bei Zumischung von Ammonchlorid im Verhältnis a auf 6·8 %, im Ver-

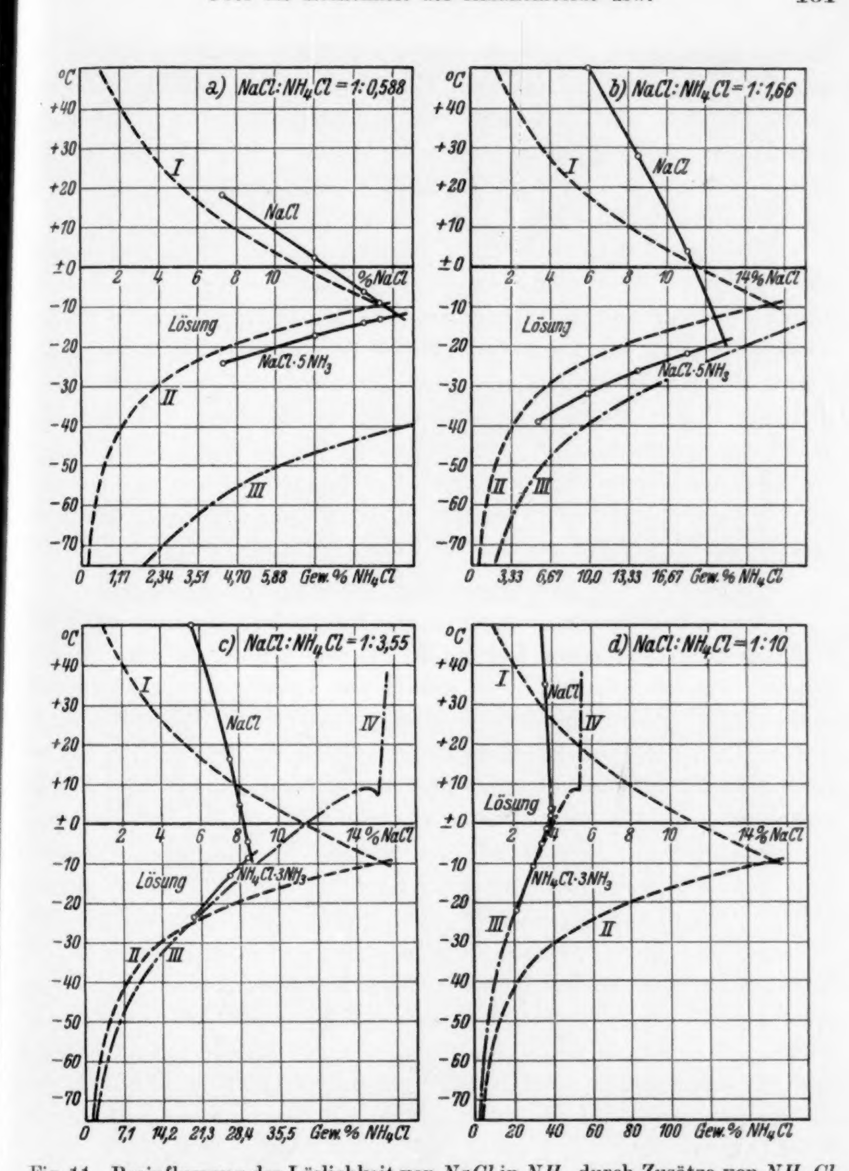


Fig. 11. Beeinflussung der Löslichkeit von $NaCl$ in NH_3 durch Zusätze von NH_4Cl. a) $NaCl:NH_4Cl = 1:0{\cdot}588$. b) $NaCl:NH_4Cl = 1:1{\cdot}66$. c) $NaCl:NH_4Cl = 1:3{\cdot}55$. d) $NaCl:NH_4Cl = 1:10$. Es ist I: Löslichkeitskurve von $NaCl$. II: Löslichkeitskurve von $NaCl \cdot 5\,NH_3$. III: Löslichkeitskurve von $NH_4Cl \cdot 3\,NH_3$. IV: Löslichkeitskurve von NH_4Cl.

hältnis b auf 9·3%, im Verhältnis c auf 7·3% erhöht; im Verhältnis d ist sie durch den grossen Überschuss dann auf 3·8% herabgedrückt. Bei noch höheren Temperaturen bleibt die Erhöhung jedoch auch im Verhältnis d erhalten. Bei +40° C wird z. B. die Löslichkeit von 2% gesteigert auf 7·3% im Verhältnis b, auf 6·5% im Verhältnis c und auf 3·6% im Verhältnis d.

Die hier festgelegten Lösungskurven geben in ihren Werten für −10°, ±0° und +10° C die Möglichkeit einer Kontrolle der analytisch bestimmten Isothermen. Die in den Figuren der Fig. 11 wiedergegebenen Mischungsverhältnisse liegen in der Darstellung der Fig. 9 auf geraden Linien, die vom Nullpunkt ausgehend strahlenartig die Fläche unter Winkeln durchschneiden, deren Tangens dem Mischungsverhältnis der beiden Salze entspricht. Sie sind auf Fig. 9 durch Pfeile angedeutet. Die Schnittpunktswerte dieser Linien mit den Isothermen geben eine gute Übereinstimmung mit den entsprechenden Werten der Fig. 11.

3. Kristallisationserscheinungen.

Die normale Erscheinungsform des Kochsalzes, die man bei einer Kristallisation aus einer Lösung in reinem Wasser erhält, ist der Würfel. Es ist bekannt, dass jedoch aus Lösungen, die Harnstoff enthalten, das Natriumchlorid in Form von Oktaedern erhalten wird. Aus flüssigem Ammoniak kristallisiert Kochsalz ebenfalls in Oktaedern. Sind jedoch noch Lösungsgenossen vorhanden, so treten Mischformen auf, die Oktaeder darstellen, welche durch Würfelflächen abgestumpft werden. Dass es sich nicht etwa um Mischkristalle handelt, geht daraus hervor, dass dieselben Kristallformen auftreten, gleichgültig, ob der Lösungsgenosse Kaliumchlorid oder Ammoniumchlorid ist (vgl. Fig. 12 bis 16) und dass bei geeigneten Mischungen neben diesen beschriebenen Kristallen auch noch gut ausgebildete Kaliumchloridwürfel beobachtet werden konnten. Betrachtet man die Fig. 12, 13 und 14, die Kristalle aus den Mischungsverhältnissen 1:100, 2·5:100 und 3:100 darstellen, so fällt die interessante Tatsache auf, dass die Abstumpfung durch die Würfelfläche mit steigendem *KCl*-Gehalt deutlich zunimmt.

Ausblick auf eine Verwendung in der analytischen und industriellen Praxis.

Auf die praktischen Verwendungsmöglichkeiten der vorliegenden Untersuchungen seien hier einige Hinweise gegeben.

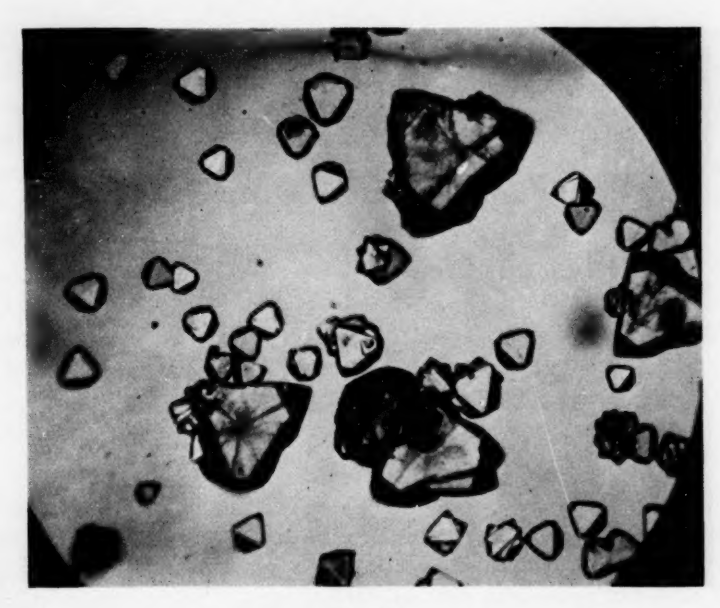


Fig. 12.

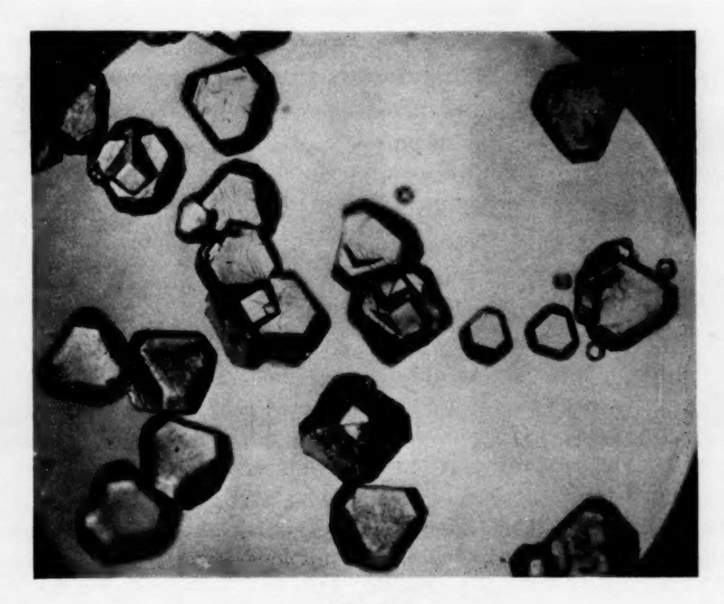


Fig. 13.
(Erklärung siehe umstehend.)



Fig. 14.



Fig. 15.

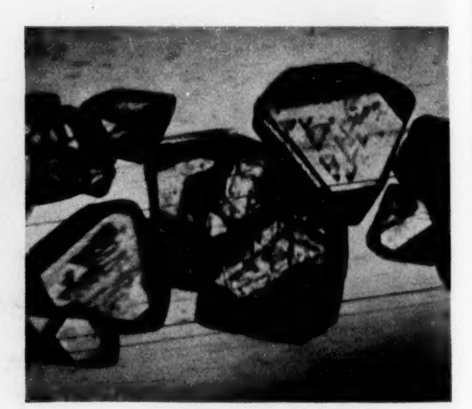


Fig. 16.

Fig. 12 bis 16. Natriumchlorid aus flüssigem Ammoniak kristallisiert. Vergrösserung 27fach. Fig. 12 bis 14. Lösungsgenosse: Kaliumchlorid. Fig. 12. $KCl : NaCl = 1 : 100$. Fig. 13. $KCl : NaCl = 2{\cdot}5 : 100$. Fig. 14. $KCl : NaCl = 3 : 100$. Fig. 15 bis 16. Lösungsgenosse: Ammonchlorid. Fig. 15. $NaCl : NH_4Cl = 1 : 0{\cdot}588$. Fig. 16. $NaCl : NH_4Cl = 1 : 3{\cdot}55$.

Bei der stetig zunehmenden Verwendung von flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel liegt der Gedanke nahe, dasselbe auch zu analytischen Zwecken auszunutzen. Der im Gegensatz zu Wasser ausserordentlich grosse Löslichkeitsunterschied zwischen Kaliumchlorid und Natriumchlorid in diesem Lösungsmittel lässt die Schaffung einer Trennungsmethode für diese beiden Salze möglich erscheinen; denn während bei etwa —10° C die Löslichkeit des Kochsalzes mit etwa 15% ihr Maximum erreicht, beträgt bei der gleichen Temperatur die Löslichkeit des Kaliumchlorids 0·15%, also den hundertsten Teil. Allerdings wird, wie die oben beschriebenen Untersuchungen ergaben, die Löslichkeit des Kaliumchlorids bei Gegenwart von Natriumchlorid etwas erhöht, doch werden selbst bei der stärksten, beobachteten Löslichkeitszunahme bei der in Rede stehenden Temperatur noch immer weniger als 0·25% KCl aufgelöst.

Eine technische Auswertung solcher Löslichkeitsunterschiede in flüssigem Ammoniak ist beispielsweise bei der eingangs bereits erwähnten Reinigung von Steinsalz erfolgt, die unter französischem Patentschutz[1]) steht. Dort handelt es sich besonders um eine Trennung des Kochsalzes von den begleitenden Calcium- und Magnesiumsalzen, die bei —10° C in flüssigem Ammoniak unlöslich sind.

Die Löslichkeitsverhältnisse des Systems $NaCl-NH_4Cl-NH_3$ erlangen möglicherweise für die Ausführung eines Sodaprozesses in flüssigem Ammoniak Bedeutung. Beim Einleiten von Kohlendioxyd in eine ammoniakalische Kochsalzlösung entsteht neben dem Carbamat, das auf Soda weiter verarbeitet werden kann, in äquivalenten Mengen Ammoniumchlorid. Wichtig ist es hier zu wissen, dass die hohe Löslichkeit des Ammonchlorids durch einen Gehalt an Natriumchlorid kaum erniedrigt wird, dass andererseits die Löslichkeit des Natriumchlorids durch Ammoniumchlorid wesentlich erhöht wird. Beides sind Momente, die sich auf den Umfang der umzusetzenden Menge und die Grösse der Salzausbeute günstig auswirken müssen.

Es sei uns gestattet, Herrn Prof. Dr. L. Ubbelohde, dem Direktor des Technisch-chemischen Instituts der Technischen Hochschule Berlin-Charlottenburg, für sein reges Interesse an der Durchführung der Arbeit unseren herzlichsten Dank zu sagen. Unseren besonderen Dank sprechen wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft aus, die uns die Mittel zur Durchführung der Arbeit zur Verfügung stellte.

---

[1]) Asahi Garasu Kabushiki Kaisha: F. P. 757080 (Japan).

Bücherschau.

Holluta, J., Die technischen Anwendungen der physikalischen Chemie. Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag 1934. X, 354 S. 66 Abb. im Text. Geh. 20.— RM., geb. 22.— RM.

Zweierlei, bis zu einem gewissen Grade gegensätzliche, Forderungen beherrschen heute das Problem eines zeitgemässen Aufbaus unseres chemischen Hochschulunterrichts: Einerseits der Einbau der gewaltig angewachsenen grundsätzlichen Erkenntnisse der physikalischen Chemie trotz fortschreitender Ausdehnung auch der stofflichen Chemie, auf der anderen Seite der Ruf nach einer stärkeren Einstellung des Lehrinhaltes auf die Bedürfnisse der industriellen Praxis. Beide Bestrebungen finden ihre Begrenzung im Zeitmangel während der Ausbildung. Es dürfte aber möglich sein, teilweise beide Fliegen auf einmal zu fangen, wenn man mehr als bisher die technischen Anwendungen der physikalischen Chemie lehrt, die ja die Hauptteile der chemischen Grossindustrie umfassen und die zugleich Leben in die dem Studierenden oft fernerliegende physiko-chemische Denkweise bringen.

Ein wertvolles Werkzeug für solche Bestrebungen ist in dem vorliegenden Buch geschaffen worden. Sein Rahmen ist so gespannt, dass das Lehrbuch noch nicht zum Handbuch wird, dass aber auch eine gewisse Vollständigkeit hinsichtlich der wichtigen Verfahren erreicht werden konnte. Durch diese Vollständigkeit unterscheidet sich das Buch von einem ähnlich gerichteten, mehr programmatisch gedachten des Referenten, durch die Berücksichtigung der Photochemie und Elektrochemie von dem vortrefflichen Kremannschen Werk. Es wäre allerdings immer noch zu wünschen, dass die neueren Entwicklungen der physikalischen Chemie, denen die Zukunft der Technik gehört, z. B. die Kinetik, noch mehr als geschehen, ihren Platz neben den klassischen Lehren einnehmen.

In einem vorgeschalteten Kapitel werden die Grundlehren der physikalischen Chemie einschliesslich Photochemie auf 31 Seiten überflogen, eine Zusammenstellung, die vielleicht als Repetitorium nützlich, vielleicht aber auch entbehrlich ist. Es folgen die Hauptabschnitte: Die Zustandsänderungen einfacher Stoffe in der technischen Chemie. Mischungen. Lösungen. Die technischen Anwendungen der chemischen Statik und Kinetik (Gleichgewichtslehre und Reaktionsgeschwindigkeit) als weitaus grösstes Kapitel. Die technischen Anwendungen der Kolloidchemie. Die Katalyse in der technischen Chemie. Thermochemie. Photochemie. Elektrochemie.

Man sieht schon hieraus, und noch mehr beim Studium des Buches selbst, dass das Buch hält, was der Titel verspricht. Man wird bei der für einen einigermassen durchgebildeten Chemiker ausserordentlich spannenden Lektüre des flüssig geschriebenen Textes in eine Fülle wichtiger technischer Prozesse ihrem Wesen nach eingeführt (die apparative Seite ist hier mit Recht weitgehend übergangen worden). Vom Standpunkt des Unterrichts ist es von ganz unschätzbarem Wert, wenn hier der Student, der ja leider oft die physikalische Chemie als ein recht beziehungsloses Einschiebsel ins Studium betrachtet, einmal vorgeführt erhält, was man mit dieser Denkweise alles Greifbares anfangen kann.

Einige Ausstellungen mögen nun mehr als Vorschläge, denn als Kritik gewertet werden: S. 14: Aktivierungswärmen von 10^6 cal/Mol treten nicht auf. S. 25: Kapillarkondensation spielt bei der Katalyse gerade keine Rolle. S. 57 und 58: Die Diagramme sind ganz irrtümlich, da sie jeweils der stabilen Modifikation den grössten Dampfdruck zuschreiben! S. 70 vermisst man die Bedeutung der Adsorptionserscheinungen bei Schmierölen. S. 275: Überbetonung der Rolle von Verunreinigung als Aktivzentren. S. 310: Neuere Arbeiten (Tomaschek, Tiede) wurden nicht berücksichtigt. S. 284: Es gibt eine eindeutige Definition (Mittasch) für Mischkatalysatoren. S. 320 fehlen die rostfreien Stähle; und dergleichen.

Von solchen Mängeln jeder ersten Auflage abgesehen, ist das Buch nur zu loben. Man möchte es jedem Studenten in die Hand geben und wärmstens wünschen, dass es an recht vielen Orten eine Grundlage für Vorlesungen und Übungen werde.

G.-M. Schwab.

v. Engel, A. und **Steenbeck, M., Elektrische Gasentladungen, ihre Physik und Technik.** Zweiter Band: Entladungseigenschaften, Technische Anwendungen. Berlin: Julius Springer 1934. VIII, 352 S. 250 Abb. im Text. Geb. 33.50 RM.

Der erste Band behandelte die allen Gasentladungsformen gemeinsamen Einzelprozesse der Trägererzeugung, Trägerbewegung und Trägervernichtung. Der zweite Band befasst sich im ersten Teil mit den Entladungseigenschaften, unterteilt in Kapitel 1: Stationäre Entladungen; 2: Ausgleichsvorgänge in Gasentladungen. Im zweiten Teil werden die technischen Anwendungen der Gasentladung besprochen. Es folgen Quellenhinweise, sodann die beim Erscheinen des ersten Bandes versprochene Literaturübersicht über das Schrifttum für den ersten und zweiten Band und schliesslich ein Sachverzeichnis.

In bezug auf die Darstellung der physikalischen Grundlagen der Gasentladung hält dieser zweite Band das, was der erste erwarten liess. Angesichts der Vielfältigkeit der stationären Formen, die treffend in dem Übersichtsschema Abbildung 1 veranschaulicht ist, zeigt die im ersten Kapitel auf 169 Seiten in 66 Paragraphen bewältigte Beschreibung der Entladungen im Gleichgewichtszustande ein ebenso grosses Mass an Übersicht und Kritik der Verfasser wie an Beschreibungskunst und geschickter Aneinanderknüpfung der Einzelfragen. Es ist an manchen Stellen geradezu ein Genuss, dieser systematisch aufgebauten Entwicklung zu folgen, der es bei aller Knappheit nirgendwo an Klarheit und Kontinuität fehlt. Besonders wertvoll erscheinen mir die Teile, die die Physik des Plasmas und der Sondenströme im Plasma bei verschiedenen Sondenformen betreffen, ebenso die sehr einfach und doch mit wissenschaftlicher Strenge durchgeführte Darstellung der Glimmentladung, insbesondere der Theorie der ungeschichteten positiven Säule. Den Vakuumbogenentladungen mit Glühkathode ist, wenn auch vorläufig nicht viel mehr als eine Übersicht über die Erscheinungen und Fragen gegeben werden kann, mit Recht ein besonderer Abschnitt gewidmet, da die technische Bedeutung dieser Röhrenart dauernd wächst.

In dem zweiten Kapitel des ersten Teiles sind auf 27 Seiten die Ausgleichsvorgänge in Gasentladungen behandelt. Die Begriffe der Stabilität und der Labilität, die Existenzbedingung einer schwingenden Entladung werden in konzentrierter Form unter Weglassung alles Unwesentlichen erläutert. Der Zündvorgang, der zeitliche Aufbau des Stromes, wird ausführlicher betrachtet; zuerst im homogenen

Feld ohne Berücksichtigung der eigenen Raumladungen, sodann mit Berücksichtigung derselben. Es folgen die Nutzanwendung auf den Funkenübergang, die Zündung von Glühkathodenentladungen ohne und mit Steuergitter, schliesslich die Wiederzündung in Wechselstromentladungen.

Der zweite Teil des zweiten Bandes ist den technischen Anwendungen der Gasentladung gewidmet. Er scheint in erster Linie geschrieben für den auf ein vorwiegend technisches Arbeitsfeld versetzten Gasentladungs-Physiker, zu dem Zwecke, ihm eine gedrängte Übersicht darüber zu geben, wo und wie von den Gesetzen des Stromdurchganges durch Gase praktisch Gebrauch gemacht wird (vgl. Vorwort der Verfasser). Der Techniker dürfte aber von der wissenschaftlichen Hälfte des zweiten Bandes (wie auch von dem ersten Bande) einen stärkeren Eindruck und einen grösseren Gewinn haben als umgekehrt der reine Physiker von der Darstellung der technischen Anwendungen, die auf 130 Seiten ein ungeheures Gebiet zu überspannen versucht. Auch bei Anerkennung der ausgesprochenen und begründeten Absicht der Verfasser, konstruktive und wirtschaftliche Gesichtspunkte zu vernachlässigen, empfindet man in diesem Teile des Buches hin und wieder doch die Knappheit der Darstellung als zu weitgehend. So etwa bei den gasgefüllten Photozellen und den Glimmentladungsstrecken. Bei den Entladungs-Lichtquellen sind zwar die Anregungsverhältnisse, die spektrale Verteilung der Strahlungsintensität usw. berücksichtigt; man hätte hier jedoch bei den wichtigeren Fällen, z. B. für die Natriumdampflampe, gern ein Termschema eingefügt gesehen. Demgegenüber ist die Schilderung anderer Einzelgebiete recht gut geglückt. Hervorgehoben seien der Abschnitt über die Koronaerscheinungen, der über elektrische Gasreinigung und die Schlussparagraphen über die Schalter- und Sicherungsentladungen, die in Darstellungen dieser Art bisher meist recht stiefmütterlich bedacht wurden. Das Nichteingehen auf Gasentladungen als Quelle chemischer Reaktionen (Ozon-, Stickoxydbildung usw.) sowie auf die physiologischen Wirkungen von Ionen haben die Verfasser im Vorwort mit dem Platzmangel bzw. mit der noch unvollständigen Durcharbeitung verständlich entschuldigt.

Der im ersten Bande bekundeten Gepflogenheit, durch eingestreute Zahlentabellen die quantitative Anschauung und Auswertung zu fördern, sind die Verfasser im zweiten Bande treu geblieben, wenn auch solche Zusammenstellungen nur noch in geringerem Umfange wünschenswert waren, weil im ersten Bande durch die Heranziehung der Atomphysik und der gaskinetisch-statistischen Gesetze naturgemäss sehr viel Material vorweggenommen werden musste. Die Kurvendarstellungen und der Druck der Formeln sind als lobenswert klar und übersichtlich hervorzuheben. *Fritz Schröter.*

Colloidal Electrolytes. A General Discussion held by the Faraday Society, September 1934. London: Gurney & Jackson 1935. 421 S. 18 s. 6 d. net.

Das vorliegende Heft enthält die Vorträge, die auf de⁻ III. Kolloidversammlung der Faraday Society in London im September 1934 gehalten wurden. Als Verhandlungsthema war der gleichzeitig von J. Duclaux und W. B. Hardy eingeführte Begriff der „Kolloid-Elektrolyte“ gewählt. In 35 Vorträgen wird dem besonderen Verhalten dieser Klasse von Systemen, die einesteils typisch kolloide Eigenschaften zeigen, anderenteils wie Elektrolyte behandelt werden können, Rechnung getragen. Das erste Kapitel behandelt zunächst Fragen mehr allgemeiner

und theoretischer Natur. So legt z. B. W. Pauli die Beziehungen klar, die sich zwischen dem elektrochemischen Verhalten und der Struktur von Kolloiden ergeben. Es wird die Theorie der elektrischen Aufladung kolloider Teilchen durch Ionenkomplexe diskutiert. H. R. Kruyt kommt in seinem Vortrag „Ionenmicellen oder elektrische Doppelschicht" zu dem Schluss, das elektrische Verhalten kolloider Micellen entsprechend der Helmholtz-Gouyschen Theorie zu erklären. Für ihn spielt die elektrische Doppelschicht für die Stabilität eines Kolloides die bei weitem wichtigere Rolle. G. S. Hartley diskutiert die Debye-Hückelsche Theorie in Anwendung auf Kolloidelektrolyte und weist auf die theoretischen Schwierigkeiten hin, die sich hierbei ergeben. Ob allgemein lyophobe Kolloide als Kolloidelektrolyte zu verstehen sind, lässt J. Rabinowitsch zur Zeit noch unentschieden. F.G. Donnan behandelt die allgemeine thermodynamische Theorie der Membrangleichgewichte in ihrer Anwendung zur Bestimmung des osmotischen Druckes und der Micellmassen verschiedener ausgewählter Typen kolloider Elektrolyte. Weitere Vorträge allgemeineren Inhaltes wurden gehalten von G. S. Adair, A. Frumkin, E. K. Rideal, C. Robinson u. a. Ein nächstes Kapitel beschäftigt sich mit Vorträgen methodischen und experimentellen Inhaltes, so z. B. mit der Bestimmung der elektrischen Ladung kolloider Ionen (G. S. Adair) und der Beschreibung eines Osmometertyps für geringe Drucke (H. B. Oakley). Anschliessend werden speziellere und zum Teil technische Probleme behandelt. Hervorzuheben sind die Arbeiten über Seifen und andere langkettige Kolloidelektrolyte von J. W. MacBain, J. L. Bowen, R. C. Murray, A. S. C. Lawrence, A. Lottermoser und A. Stewart, weiterhin über Farbstoffe von E. Elöd, E. Valko (Diffusionsmessungen), C. Robinson und T. H. Morton. Mit den elektrochemischen Eigenschaften von Kieselsäuresolen sowie in diesen stattfindenden Polymerisationsvorgängen befassen sich A. J. Rabinowitsch und W. D. Treadwell. Ein weiteres Kapitel ist den Proteinen gewidmet (Arbeiten von E. Elöd, D. J. Lloyd, K. Linderstrom-Lang, E. J. Bigwood, R. Prideaux, F. Weigert, E. Hammarsten und R. K. Schofield). In einem besonderen Vortrag, betitelt „Kolloide Stärkeionen", gibt M. Samec einen Überblick über die elektrischen, viscosimetrischen und osmometrischen Eigenschaften verschiedener Stärkesorten. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass das vorliegende Buch wertvolle Dienste leistet und zum Verständnis mancher Vorgänge in kolloidelektrolytischen Lösungen beiträgt. Die am Schluss der einzelnen Vorträge mitpublizierten, ausführlichen Diskussionsbemerkungen machen das Buch besonders interessant und geben dem Leser mancherlei wertvolle Anregung.

H. Erbring.

Eingegangene Bücher.

Berl, Ernst: Chemische Ingenieur-Technik. Band II. XVI und 795 Seiten. Mi 699 Textabbildungen und einer Tafel. Geb. 110.— RM. — Band III. XVI un 580 Seiten. Mit 463 Textabbildungen. (Berlin: Julius Springer 1935).

Bulletin of the Michigan College of Mining and Technology. General Informatio for the year 1935 bis 1936. New Series. Vol. 8, No. 3. April 1935. 164 Seiten Houghton, Michigan. Published Quarterly by the College.

First Report on Viscosity and Plasticity. Prepared by the Committee for the Stud of Viscosity of the Academy of Sciences at Amsterdam. (Verhandelingen de Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam. Afdeeling Natuur kunde. Eerste Sectie. Deel XV No. 3.) VIII und 256 Seiten. Amsterdam Uitgave van de N. V. Noord-Hollandsche Uitgevers-Maatschappij. (Kommis sionsverlag Leipzig: Akademischer Verlagsgesellschaft m. b. H.)

Haas, Arthur: Die Umwandlungen der chemischen Elemente. 118 Seiten. Mi 31 Abbildungen. (Berlin und Leipzig: Walter de Gruyter & Co. 1935.) Geb. 4.30 RM

Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen Band I: Gruppen theoretische Tafeln. XII und 452 Seiten. Mit 464 Textabbildungen. Band II Mathematische und physikalische Tafeln VIII und Seite 453 bis 69. (Berlin Gebrüder Borntraeger 1935.) Band I/II Geh. 33.— RM, geb. 40.— RM.

Köhn, Otto: Die elektrolytische Gewinnung des Zinns aus wässerigen Lösungen an bewegter Quecksilberkathode. 37 Seiten. (Dresden-A: Risse-Verlag 1934.) Geh. 3.— RM.

Küster, F. W. und Thiel, A.: Logarithmische Rechentafeln für Chemiker, Phar mazeuten, Mediziner und Physiker. 41. bis 45. Auflage. (Berlin und Leipzig: Walter de Gruyter 1935.) Geb. 6.80 RM.

Langenbeck, Wolfgang: Die organischen Katalysatoren und ihre Beziehungen zu den Fermenten. V und 112 Seiten. Mit 6 Abbildungen. (Berlin: Julius Springer 1935. Geh. 7.50 RM.

Meitner, Lise und Delbrück, Max: Der Aufbau der Atomkerne. Natürliche und künstliche Kernumwandlungen. 62 Seiten. Mit 13 Abbildungen. (Berlin: Julius Springer 1935.) Kart. 4.50 RM.

Rüchardt, E.: Neuzeitliche Kernphysik und künstliche Unwandlung der Elemente (Deutsches Museum. Abhandlungen und Berichte. 7. Jahrg. Heft 3). 76 Seiten. (Berlin: VDI-Verlag G. m. b. H. 1935.) Geh. —.90 RM.

Safety in Mines Research Board. Paper No. 92. S. M. Dixon und M. A. Hogan: The Deterioration of Haulage Ropes in Service. (London: Majesty's Stationery Office 1935.) 1 s. net.

Sponer, H.: Molekülspektren und ihre Anwendung auf chemische Probleme. (Struktur und Eigenschaften der Materie Bd. XV.) I. Tabellen. VI und 154 Seiten. (Berlin: Julius Springer 1935.) Gegh. 16.— RM, geb. 17.60 RM.

Teichmann, Horst: Einführung in die Quantenphysik. (Mathematisch-Physikalische Bibliothek. Reihe II. Nr. 13.) VI und 93 Seiten. Mit 39 Figuren im Text. (Leipzig und Berlin: B. G. Teubner. 1935.) Geb. 2.80 RM.

v. Zeerleder, Alfred: Technologie des Aluminiums und seiner Leichtlegierungen. 2. Aufl. XII und 300 Seiten. Mit 204 Figuren. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m b. H. 1935.) Geh. 12.60 RM, geb. 14.— RM.